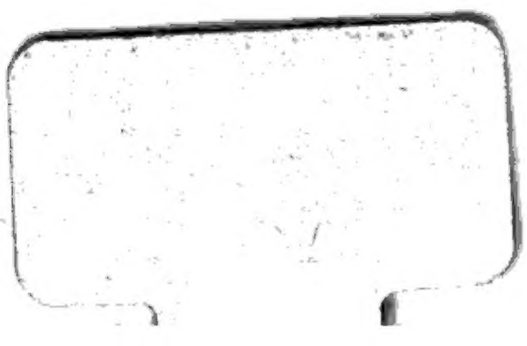


Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LII.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

52

ZWEI UND FUNFZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT ACHT UND ZWANZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZWEI UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1841.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt

des Bandes LII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber das Gesetz der Stürme; von H. W. Dove. . . . 1

II. Ueber Höhe, Geschwindigkeit und Richtung der Wolken; von Pouillet. 41

III. Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak und ihre Zusammensetzungsweise; von Heinrich Rose. 57

IV. Neues Vorkommen des Geokronit. 78

V. Ueber die Bromsäure und deren Salze; von C. Rammelsberg. 79

Erste Abhandlung.

VI. Thermochemische Untersuchungen; von H. Hefs. . . . 97

Thermoneutralität, S. 107. — Constitution der Sulfate, S. 110.

VII. Ueber die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen; von Demselben. 114

VIII. Ueber die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Kohlenoxyds; von Ebelmen. 118

S

IX. Einige Untersuchungen über die specifische Wärme; von De la Rive und Marcet. . . . . .

Zusatz *A*. Specifische Wärme von Gasen, S. 126. — Zusatz *B*. Specifische Wärme einiger starren Körper, S. 138. — Zusatz *C*. Specifische Wärme einiger flüssigen Körper, S. 142. — Nachtrag, S. 144.

X. Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. 1

Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule, S. 149. — I. Erregende Elektrolyte, als Leiter schwacher Ströme, S. 158. — Leitende, doch unthätige Ketten mit einer Flüssigkeit oder einem Elektrolyt, S. 163.

XI. Ueber die beim Schmelzen verschwindende Wärme; von C. Despretz. 1

XII. Ueber das Verhalten des Wassers im Vacuum; von E. F. August. 1

XIII. Durchdringung des Bleis vom Quecksilber. 1

XIV. Sinken der kleinasiatischen und syrischen Küste. . . . 1

XV. Insel-Erhebung. 1

Zweites Stück.

I. Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate; von C. Rammelsberg. 1

II. Analyse des Warwickit 2

III. Ueber die Volumtheorie; von H. Kopp. 2

IV. Ueber die Abhängigkeit der Krystallform vom Atomvolum und über die Aenderung derselben durch Erwärmung; von Demselben. 2

V. Höheres Eisenoxyd, Eisensäure. 2

VI. Ueber die specifische Wärme zusammengesetzter Körper. Ein Beitrag zur Volumentheorie; von H. Schröder. . . 2

VII. Ueber die Ausdehnung der Körper durch die Wärme; ein weiterer Beitrag zur Volumentheorie; von Demselben 2

Digitized by Google

Seite

Stroms, S. 525. — Temperatur, S. 536. — Fraglicher Uebergangswiderstand zwischen Metallen, S. 541. — Schlufsbetrachtung, S. 544.

II. Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Michael Faraday. (Schlufs.) . . . 547

Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung, S. 558.

III. Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienrufses und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von M. Melloni. 573

IV. Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung; von Heinrich Rose. (Schlufs.) 585

V. Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur; von F. Wöhler. 600

VI. Ueber eine Pseudomorphose von Gyps; von W. Haidinger. 622

VII. Ueber die Zusammensetzung des Asbestes am Schwarzenstein im Zillerthale in Tyrol; von Meitzendorff. . . . 626

VIII. Zerlegung des Wassers aus dem Bohrloch von Grenelle. 628

IX. Ueber ferneres Vorkommen des Vanadins in den verschiedenen Kupferschieferschlacken und metallischen Producten von den Mannsfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen und der Friedrichshütte bei Richelsdorf in Hessen; von C. Kersten. 620

X. Ueber das Verhältnifs der Wärmeleitung von Kupfer, Eisen und Platin; von N. W. Fischer. 632

XI. Bemerkungen über das Gefrieren des Wassers; von Fr. Kries. 636

XII. Uebersicht der Auf- und Zugänge der Newa von 1718 bis 1840. 638

XIII. Ueber die Diluvialschrammen in Finnland; von W. Böhtlingk. 641

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I und II. — Dove. Fig. 1 und 2, S. 10; Fig. 3, S. 11; Fig und 5, S. 16; Fig. 6, S. 17; Fig. 7, S. 19; Fig. 8, S. 21; Fig. S. 22; Fig. 10, S. 24.

Taf. III. — Poggendorff. Fig. 1, S. 510 und 511; Fig. 2, S. 5 — Faraday. Fig. 3, S. 157; Fig. 4, S. 163, 168, 170; Fig. S. 171; Fig. 6, 7, 8, S. 564. — Die übrigen Figuren gehör zur 17. Reihe der Faraday'schen Untersuchungen, die im näc sten Bande erscheinen wird.

Taf. IV. — Riefs. Fig. 1 und 2, S. 315; Fig. 3 und 4, S. 31 Fig. 5 und 6, S. 317; Fig. 8 und 9, S. 319. — Poggendor Fig. 10, S. 324. — Pfaff. Fig. 11, S. 303. — Fig. 12 bis gehören zu einem Aufsatz von Biot, der im nächsten Ban erscheinen wird. — Böhtlingk. Fig. 16, S. 643.

Taf. V. — Weber. Fig. 1 und 2, S. 354; Fig. 3, S. 359; Fig. S. 360; Fig. 5 S. 366; Fig. 6, S. 367; Fig. 7, S. 381. — He rici. Fig. 8, S. 389; Fig. 9, S. 403; Fig. 10, S. 406. — Ha dinger. Fig. 11 bis 14, S. 622; Fig. 15, S. 623; Fig. 16 b 19, S. 625. — Fig. 20 gehört zu einem Aufsatz von Abria, d im nächsten Bande erscheinen wird.

Berichtigungen

zum Aufsatz des Prof. Fechner im Band LI.

Seite 322 Zeile 4 von unten, das Wort *isolirt* mufs wegfallen.
— 323 — 8 v. u. statt mechanisch lies mathematisch.
— 324 — 7 v. u. st. nur l. auch.
— 326 — 5 v. o. st. einsetzt l. versetzt.
— 329 — 5. v. o. st. anderem l. rascheren.

Zum Band LII.

Seite 327 Zeile 9 st. Mittelpunkt l. Nullpunkt.
— 350 — 10 und 15 st. Verdampfungszustand l. Verdampfungsrück stand.

Digitized by Google

Seite

VIII. Analyse des Anthosiderit. 292

IX. Ueber die Gährungsfähigkeit der Zuckerarten; von Heinrich Rose. 293

X. Versuche über die anziehende und abstofsende magnetische Kraft in verschiedenen Entfernungen, und über ihr Verhältnifs zu der unmittelbaren Tragkraft der Magnete; von Cramer. 298

XI. Ueber kräftige Elektromagnete mit kleinen und grofsen Hufeisen; von C. H. Pfaff. 303

XII. Eine thermo-elektrische Beobachtung. 314

XIII. Notiz über das elektrische Luftthermometer; von P. Riefs. 315

Zusatz vom Herausgeber 324

XIV. Ueber die Elektricität des ausströmenden Dampfs; von H. G. Armstrong. 328

XV. Ueber zwei, bei der Fabrikation des galvanisirten Eisens erhaltene Legirungen von Zink und Eisen; von P. Berthier. 340

Nachtrag. 344

XVI. Barometrische Höhenmessungen auf Java; von Fr. Junghuhn. 345

XVII. Berghöhen in Nordcarolina. 349

XVIII. Schwefelwasserstoffgas im Meerwasser von der afrikanischen Küste. 350

XIX. Erwiderung. 352

Drittes Stück.

I. Unipolare Induction; von Wilhelm Weber. 353

II. Experimenteller Beweis, dafs ein elektro-dynamischer Schraubendraht noch kein Magnet ist. 386

III. Ueber die elektrische Zersetzung des Wassers vermittelst einfacher Zinkkupferketten; F. C. Henrici. 387

IV. Darlegung eines neuen Verfahrens Abdrücke von Medaillen und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen; von G. Osann. 406

Digitized by Google

V. Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienrufses und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von M. Melloni. . . . . .

VI. Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung; von H. Rose. . . . . .

VII. Mechanische Verbreitung von Salzlösung in der Luft; von Kindler. . . . . .

VIII. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Feldspaths und anderer verwandten Gattungen. . . . .

1) Feldspath, von Awdeëff und Mofs, S. 465. — 2) Albitähnliches Mineral aus Pensylvanien, von Redtenbacher, S. 468. — 3) Oligoklas vom Ural, von Francis, S. 470. — 4) Albitähnliches Mineral aus Columbien, von Francis, S. 471. — 5) Labradorähnliches Mineral aus Schlesien, von Varrentrapp, S. 473.

IX. Ueber die Zusammensetzung des Wolframs; vom Grafen Franz Schaffgotsch. . . . . .

X. Ueber den Zusammenhang der vulkanischen Phänomene von Süd-Amerika, und über die Bildung von Bergketten und Vulkanen als Wirkung derselben Kraft, durch welche Continente erhoben werden; von Charles Darwin. . . .

XI. Hebung an der Westküste Frankreichs. . . . . .

XII. Meteorsteinfall bei Grüneberg in Schlesien. . . . . .

Viertes Stück.

I. Ueber die Wirklichkeit des Uebergangswiderstands bei hydro-elektrischen Ketten; von J. C. Poggendorff. . .

Einleitung, S. 497. — Verfahren, S. 509. — Beweise vom Daseyn dieses Widerstandes, S. 516. — Umstände, welche Einfluss auf ihn haben: Natur des Metalls und der Flüssigkeit, S. 520. — Oberflächenbeschaffenheit der Metalle, S. 520. — Stärke des

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LII.

I. *Ueber das Gesetz der Stürme;* *von H. W. Dove.*

(Gelesen in der Academie der Wissenschaften am 26. Nov. 1840.)

Die Ansicht, dafs eine bedeutende Verminderung des Druckes der Atmosphäre nur die Folge einer ungewöhnlichen Störung innerhalb derselben seyn könne, bietet sich so natürlich dar, dafs sie bereits von denen ausgesprochen wurde, welche zuerst bemerkten, dafs das Gewicht des Luftkreises nicht zu allen Zeiten dasselbe sey. Otto von Guerike hatte an dem von ihm erfundenen Wasserbarometer eine Skale befestigt, um diese Veränderungen zu messen, und führt im 21. Capitel der *Mirabilia Magdeburgica* in Schott's *Technica Curiosa* eine merkwürdige Beobachtung an: »im Jahr 1660 war die Luft so ungewöhnlich leicht geworden, dafs der Finger des Männchen unter den tiefsten Punkt, der auf der Glasröhre angegeben war, zeigte. Als ich dieſs sah, sagte ich den Anwesenden, es sey ohne Zweifel irgend wo ein grofser Sturm entstanden, und kaum waren zwei Stunden vergangen, als jener Orkan, wenn auch mit geringerer Heftigkeit, als er auf dem Ocean gehabt, auch in unsere Gegend einbrach.« Um nur eines neueren Beispiels zu gedenken, will ich an den Sturm vom 17. Januar 1818 erinnern, dessen furchtbare Wirkung noch heute in den Wäldern von Preufsisch Lithauen sichtbar ist, obgleich fast ein Vierteljahrhundert seit der Zeit vergangen ist, wo er von den englischen Küsten bis zur Memel auf einer Strecke von 240 Meilen Länge und 41 Meilen Breite seine verwüstende Kraft äufserte. Am 18.

Januar fiel in Königsberg das Barometer 8 Linien in 8 Stunden, vom 3. bis zum 17. Jan. im Ganzen 21 Linien. Auch in Edinburg, wo die Gewalt des Sturmes Wirkungen hervorbrachte, wie man sie nur von elektrischen Explosionen zu sehen gewohnt ist, war das Fallen bedeutend. Ueberhaupt hat sich die Bemerkung des Otto von Guerike im Laufe der seitdem verflossenen zwei Jahrhunderte so vielfach bestätigt, dafs die Wetterskalen unserer Barometer heute noch in der Regel mit der Bezeichnung »sehr stürmisch« schliefsen.

Aber ihre Gültigkeit ist nicht blofs auf die gemäfsigte Zone beschränkt. Scoresby empfiehlt dringend den Gebrauch des Barometers den Seeleuten, welche der Wallfischfang jährlich in die gefahrvollen Gewässer hoher Breiten führt. Durch ein Fallen seines Schiffsbarometers von 9‴,29 aufmerksam gemacht, entrann er am 5. April 1819 in 70° 49′ Breite und 70° 15′ W. L. Gr. den Gefahren eines zwei Tage lang ununterbrochen wüthenden Sturmes. Eben so sind aus der Passatzone und der Gegend der Moussons zahlreiche Beispiele eines ungewöhnlich verminderten Druckes bekannt, wenn die Tyfoons und West India Hurricanes einbrechen. So sah man es am 26. Juli 1825, wo *Basseterre* auf *Guadeloupe* durch einen Sturm zerstört wurde, von dessen Gewalt man sich eine Vorstellung bilden kann, wenn man aus General Baudrant's Bericht erfährt, dafs drei Vierundzwanzigpfünder durch ihn mit fortgeführt wurden, und ein Brett von Tannenholz, 37 Zoll lang, 9 Zoll breit und 10 Linien dick durch einen Palmbaum von 16 Zoll Dicke geschleudert wurde [1]). Unter ähnlichen atmosphä-

1) Dafs auch kleinere Wirbelwinde auffallende mechanische Wirkungen hervorbringen können, beweist einer von ¼ bis ½ englische Meilen Breite, welcher am 8. April 1833 zwischen *Calcutta* und dem grofsen Salzwassersee, etwa 3 engl. Meilen östlich von jener Stadt, hindurchging, und auf einer Strecke von 16 Meilen im Zeitraume von 4 Stunden 215 Menschen tödtete, 223 verwundete und 1239 Fisch-

rischen Bedingungen sank am 21. September 1819 auf *St. Thomas* das Barometer 13 Linien. Am 2. August 1837 kündigte der Hafenmeister von *Porto Rico* um 4 Uhr Nachmittags den Schiffsführern an, sie hätten sich auf einen Sturm gefafst zu machen, da das Barometer bedeutend sinke; es stand Abends 8 Uhr schon 333‴,28, um 11 Uhr 329‴,90 und fiel bis 315‴,27, also eben so viel als auf *St. Thomas*, wo es während desselben Sturmes von 337‴ auf 316‴ fiel. Aber diese Vorsorge war vergeblich. Von den 33 vor Anker liegenden Schiffen konnte keins vom Untergange gerettet werden, denn so grofs war die Gewalt des Sturmes, dafs in *St. Bartholome* allein 250 Gebäude zerstört wurden. Noch schrecklicher war die Verwüstung auf *St. Thomas*, die Trümmer von 36 Schiffen sperrten den Hafen, das Fort am Eingang desselben war so zerstört, als wenn es durch eine Batterie eingeschossen worden wäre; auch hier wurden Vierundzwanzigpfünder mit fortgeführt. Ein grofses schön gebautes Haus wurde von seinem Fundament losgerissen und stand aufrecht mitten in der Strafse. Andere Häuser waren geradezu umgekehrt. Ganz analog sind die Erscheinungen bei den Stürmen des indischen Oceans. In der Nacht vom 28. Februar zum 1. März 1828 fiel auf *St. Mauritius* das Barometer während des Orkans auf 316‴, die Höhe desselben auf das Meeresniveau reducirt [1]). Fast eben so tief sank es während des Orkans im März 1836. Es stand am 6. Morgens 5 Uhr 337‴,00 und fiel bis zum

häuser umwarf. Durch ihn wurde ein langes Bambusrohr durch einen 5 Fufs dicken Wall so hindurchgetrieben, dafs zu beiden Seiten die Mauerbekleidung durchlöchert wurde. Der Herausgeber des *India Review* bemerkt dabei, dafs kaum ein Sechspfünder eine solche Wirkung würde haben hervorbringen können.

1) In der Beschreibung heifst es: *jamais on ne l'avait vu aussi bas. Plusieurs personnes crurent que leurs baromètres étaient dérangés, celles qui ne pouvaient se méprendre sur la cause de cette dépression, s'attendaient à une grande catastrophe.*

Digitized by Google

8. Morgens 8 Uhr auf 317‴,85. Auch hier war die Kraft des Sturmes unbegreiflich; denn von dem Theater, einem in Form eines T gebauten Gebäude, dessen mittlere lange Seite 82 Fufs Länge und 34 Fufs Breite hatte, wurde am 1. März 1818 dieser Theil von der Façade losgerissen und 5 Fufs vom Fundamente verschoben.

Treten zwei Erscheinungen häufig gleichzeitig hervor, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit einen ursachlichen Zusammenhang zwischen beiden vermuthen. Es bleibt zunächst unentschieden, welche von beiden die bedingende, welche die bedingte sey, ja es können beide verschiedene Wirkungen einer dritten Erscheinung seyn, welche ihre gemeinsame Ursache ist. Auch läfst sich nicht unmittelbar bestimmen, ob, wenn eins der Phänomene wirklich eine unmittelbare Folge des andern, dieselbe Wirkung nicht auch auf einem anderen Wege erreicht werden könne.

Wenn barometrische Minima fast immer zu der Zeit eintreten, zu welcher die Atmosphäre stürmisch aufgeregt ist, so sieht man doch auch häufig das Barometer sehr niedrig, wenn laue Frühlingslüfte uns aus der Strenge des Winters in eine freundlichere Jahreszeit zu versetzen scheinen. Man hat es nicht mit seiner Ueberzeugung vereinigen können, dafs so sanfte Winde das Gleichgewicht der Atmosphäre bedeutend zu stören vermöchten, und daher die starke Verminderung des Druckes andern Ursachen zugeschrieben. Die Ansicht, dafs die furchtbaren Convulsionen der Erdoberfläche bei Erdbeben nicht unabhängig von der Atmosphäre seyn können, ist so natürlich, dafs man stets vom Barometer verlangt hat, es müsse solche Erscheinungen auf entfernte Strecken hin anzeigen. Diese Ansicht schien sich zu bestätigen, als 4 Tage nach der Zerstörung von Messina im Jahre 1783 das Barometer in Europa eine ungewöhnliche Tiefe erreichte. van Swinden glaubte daher an einen Zusammenhang beider Erscheinungen. Aus der vergleichen-

den Zusammenstellung der damals angestellten meteorologischen Beobachtungen, wie sie in den Mannheimer Ephemeriden verzeichnet sind, fand aber Brandes, dafs am 9. Februar das Barometer unter dem Mittel stand:

14 Linien in *Lyndon* in Ruthlandshire, $13\frac{1}{2}$ in *Amsterdam* und *Franeker*;

$12\frac{3}{4}$ in *Dünkirchen*, $12\frac{1}{2}$ in *Middelburg*, $12\frac{1}{4}$ in *Paris*;

$11\frac{1}{2}$ in *Laon*, *Nantes* und *Cambray*;

$10\frac{1}{2}$ in *Brüssel*, *Chartres*, *Poitiers*, *Rochelle*, 10 in *Troyes* und *Montmorenci*;

9 in *Göttingen*, *Mainz*, *Metz*, *Limoges* und *Bordeaux*;

8 in *Copenhagen*, *Erfurt*, *Würzburg*, *Lyon*, *Mezier*, in *Guyenne* und *Oleron*;

7 in *Spydberga* in Norwegen, *Stockholm*, *Berlin*, *Wien*, *Mannheim*, *Genf*, *Vienne*;

6 in *Sagan*, *Prag*, *Regensburg*, auf dem *St. Gotthardt*, in *Montpellier*;

5 in *Marseille*, *Montlouis*;

4 in *Ofen*, *Padua*;

3 in *Petersburg*, *Mafra*, *Bologna*, *Rom*.

Das in England und Holland am tiefsten stehende Barometer unterschied sich daher nach Italien hin immer weniger von seinem mittleren Stande, wodurch die Unabhängigkeit beider Erscheinungen von einander höchst wahrscheinlich wird.

Sind aber solche gleichzeitige Beobachtungen tauglich, um einen als wesentlich ausgesprochenen Zusammenhang als zufälliges zeitliches Zusammentreffen zweier von einander unabhängiger Erscheinungen nachzuweisen, so kann mit Recht erwartet werden, dafs durch eine sorgfältige Prüfung derselben der wahre Grund des Phänomens sich ergeben werde.

Am Weihnachtsabend des Jahres 1821 sank nach einer schon längere Zeit anhaltenden stürmischen Wit-

terung das Barometer in Europa zu einer so bedeutenden Tiefe, dafs alle Meteorologen auf diese ungewöhnliche Erscheinung aufmerksam wurden. Brandes erliefs daher in den wissenschaftlichen Zeitschriften eine Aufforderung, die zu jener Zeit angestellten Beobachtungen ihm zuzusenden, und legte die Ergebnisse seiner Vergleichung in seiner *Dissertatio physica de repentinis variationibus in pressione atmosphaerae observatis*, 4. 1826, dar. Das Resultat seiner Untersuchung war, dafs eine unbekannte Ursache [1]) verminderten Druckes über die Erdoberfläche fortschreite, und dafs nach dieser Stelle hin die Luft von allen Seiten zuströme. Der entstehende Sturm sey daher *centripetal* (*vergere procellarum directionem ad idem illud centrum*), und entstanden durch das Bestreben der umgebenden Luftmasse, das an einer bestimmten Stelle gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen.

Diese Ansicht hatte Brandes bereits in der von ihm im Jahr 1820 herausgegebenen Witterungsgeschichte des Jahres 1783 bei der Untersuchung einiger analoger Minima zu bewähren gesucht, aber es ist auch bei diesen Beispielen auffallend, wie wenig die von ihm als Belege angeführten Beobachtungen seiner Ansicht entsprechen. Bei dem Sturme, welcher in der Nacht vom 11. zum 12. März, nach Toaldo's Bericht, in drei Stunden von *Neapel* bis *Venedig* vordrang, also, da diese Entfernung 276 italiänische Meilen beträgt, 140 Fufs in der Secunde durchlief, ist ein Zuströmen nach dem in die Gegend der Schweiz fallenden Mittelpunkt des geringsten Druckes so wenig wahrscheinlich, dafs Brandes selbst sich zu der Aeufserung gezwungen sieht, dafs der mit aufser-

1) *quae autem causa fuerit pressionis tam valde imminutae, utrum aer prope litora maris Atlantici omnino e medio sublatus fuerit utrum oceani fauces aperuerint, ut aerem haurirent, an imbre fulminum vi excitati massam ejus imminuerint, nemo est, qui dtcere possit.*

ordentlicher Heftigkeit nach Venedig dringende Luftstrom eine Art von ungeheuern Wirbel hervorgebracht habe, in welchem die Luft von *Marseille* nach *Corsica* zuströmte, um, setzt er vermittelnd hinzu, sich dann dem heftigen Strome anzuschliefsen. Wenn Brandes dann weiter fortfährt: »doch das sind nur Vermuthungen, gewifs aber ist, dafs da der Wind in *Copenhagen* O., in *Ofen* SO. ist, rings um den Kessel herum fast vollständig ein Zuströmen stattfindet,« wofür doch nur der Nord in Berlin spricht, so möchte man mit gröfserem Rechte die angegebenen Richtungen für Tangenten an Kreisen um jenen Mittelpunkt, als für Radien desselben ansehen.

Nach der Ansicht, welche ich mir über die mittleren atmosphärischen Veränderungen gebildet hatte, dafs diese nämlich ihre Entstehung dem Kampfe zweier über dem Beobachtungsort einander abwechselnd verdrängender Ströme zu verdanken haben, folgte nothwendig, dafs die absoluten Extreme dieser Veränderungen durch das einseitige Vorwalten des einen dieser Ströme hervorgebracht werden müssen. Ein barometrisches Minimum mufste daher eine Erscheinung des Südstromes seyn, gleichzeitig an vielen Orten betrachtet daher der Südstrom selbst, local angesehen, ein stürmischer Durchgang durch das Minimum der Windrose, oder beides zusammengefafst, mufste es ein in der Richtung des Südstromes, d. h. von SW. nach NO. fortschreitender Wirbel seyn. Zur Bewährung dieser Ansicht unterwarf ich daher die von Brandes und Andern gesammelten Beobachtungen einer neuen Prüfung, und wiefs in einer im Jahr 1828 in diesen Annalen (Bd. XIII S. 596) erschienenen Abhandlung »über barometrische Minima« nach, dafs alle Erscheinungen sich durch die Annahme eines oder mehrerer grofser, von SW. nach NO. fortschreitender Wirbel einfach erläutern liefsen, auch bemerkte ich zugleich, dafs die Drehung innerhalb des Wirbels in allen von mir untersuchten Orkanen der südlichen Halbkugel die entgegengesetzte sey

von der auf der nördlichen Erdhälfte. Da das damals untersuchte Beispiel bereits die vollständige Widerlegung eines Zuströmens nach einem Centrum hin enthält, so will ich die hauptsächlichsten quantitativen Bestimmungen bei demselben hier wiederholen.

Am 24. December 1821 stand um 6 Uhr Abends das Barometer unter dem mittleren Stande des jedesmaligen Beobachtungsortes:

22 Linien in *Brest;* 19 in *Helston* und *Nantes;* 17 in *Gosport;* $16\frac{1}{2}$ in *Dieppe;* 15 in *London, Harlem* und *Paris;* 11 in *Strasburg, Genf* und *Bremen;* 10 in *Zürich, Göttingen* und *Bergen;* 9 in *Joyeuse* und *Augsburg;* $8\frac{1}{2}$ in *Würzburg;* 8 in *Regensburg* und *Leipzig;* 7 in *Prag, Breslau* und *Christiania,* $6\frac{1}{2}$ *in Cracau, Apenrade* und *Åbo;* 5 in *Turin* und *Modena;* $3\frac{1}{2}$ in *Florenz;* 3 in *Tilsit* und *Petersburg;* $1\frac{1}{2}$ in *Rom;* 1 in *Molfetta.*

Am 25. December 3 Uhr Morgens:

22 Linien in *London;* $21\frac{1}{2}$ in *Dieppe;* 20 in *Gosport* und *Boston;* 19 in *Helston;* $18\frac{1}{2}$ in *Paris;* 18 in *Harlem;* $18\frac{1}{2}$ in *Kinfauns Castle;* $16\frac{1}{2}$ in *Strasburg;* 15 in *Heidelberg;* 14 in *Cöln, Regensburg* und *Göttingen;* 13 in *Genf, Zürich, Augsburg, Berlin* und *Bergen;* $12\frac{1}{2}$ in *Joyeuse;* 12 in *Regensburg, Gotha* und *Leipzig;* 11 in *Prag* und *Breslau;* 9 in *Turin;* 8 in *Mailand* und *Cracau;* $7\frac{1}{2}$ in *Christiania;* 6 in *Åbo;* 5 in *Florenz, Rom* und *Tilsit;* 3 in *Molfetta;* $2\frac{1}{2}$ in *Peterburg.*

Am 25. December 10 Uhr Morgens:

23 Linien in *Middelburg;* 21 in *Gosport;* $20\frac{1}{2}$ in *Harlem;* 18 in *London;* 17 in *Helston;* 16 in *Dieppe, Göttingen* und *Bremen;* 15 in *Paris, Strasburg* und *Bergen;* 14 in *Heidelberg, Gotha* und *Leipzig;* 13 in *Zürich, Augsburg, Wien, Prag* und *Breslau;* $12\frac{1}{2}$ in *Joyeuse* und *Innsbruck;* $11\frac{1}{2}$ in *Cracau* und *Danzig;* 11 in *Padua;* $9\frac{1}{2}$ in *Christiania;* 8 in *Florenz;*

7 in *Tilsit*; 6 in *Rom*, *Molfetta* und *Åbo*; 3 in *Petersburg*.

Am 25. December Abends 8 Uhr.

17 Linien in *London*; 16½ in *Helston* und *Apenrade*; 16 in *Harlem* und *Bergen*; 15 in *Bremen*; 14 in *Dieppe*, *Göttingen* und *Danzig*; 13 in *Paris*, *Gotha*, *Breslau* und *Christiania*; 12 in *Strasburg*, *Berlin* und *Cracau*; 11 in *Turin*, *Zürich* und *Augsburg*; 10½ in *Padua*; 10 in *Prag*; 9 in *Tilsit*; 8 in *Florenz*; 7 in *Molfetta*; 4 in *Petersburg*.

Nach der Ansicht, dafs durch irgend eine Ursache an einer bestimmten Stelle der Druck der Luft ungewöhnlich vermindert werde, und dafs nun von allen Seiten ein Zuströmen stattfinde, wird in einer Linie, in welcher der Druck um gleich viel vermindert ist, zwischen den einzelnen Theilen Gleichgewicht stattfinden, und die Richtung des Windes im Allgemeinen senkrecht auf dieser Linie seyn. Nach der Annahme hingegen, dafs die Gesammterscheinung Folge einer wirbelnden Bewegung sey, wird die Richtung des Windes im Allgemeinen die dieser Linien selbst seyn. Die zweite Annahme führt also auf eine Windesrichtung, welche senkrecht auf der aus der ersten folgenden ist, und es fragt sich daher, welche Annahme den Beobachtungen entspreche.

Aus den eben angeführten Beobachtungen folgt, dafs das Minimum von den französischen Küsten nach der Südwestspitze von Norwegen, ungefähr von der Gegend von *Brest* nach *Cap Lindenaes* fortrückt. Es fragt sich daher, wie in Beziehung auf dieses fortrückende Minimum sich an den verschiedenen Orten die Windesrichtung verhält, ob sie hinweist nach jenem Minimum, oder ob sie tangential ist an Kreisen, welche die Stelle des Minimums zu ihrem gemeinsamen, aber in der Zeit allmälig sich ändernden Mittelpunkt haben. Die einfachste Prü-

fung erhält man unmittelbar dadurch, dafs man auf vier Karten die Stelle des Minimums für die Zeiten 6 Uhr Abends am 24. December, 3 Uhr Morgens, 10 Uhr Morgens und 8 Uhr Abends am 25. angiebt, und auf diesen Karten die an den verschiedenen Orten gleichzeitig wahrgenommenen Windesrichtungen verzeichnet. Findet man nun auf diese Weise, dafs die so auf den Karten verzeichneten Pfeile Tangenten an concentrischen Kreisen sind, so kann man umgekehrt dann diese Kreise als wirklich existirend voraussetzen, und die aus dieser Voraussetzung folgenden Windesrichtungen mit den Beobachtungen vergleichen.

Da das Minimum von *Brest* nach *Cap Lindenaes* fortrückt, so befinden sich *Frankreich*, *Italien*, *Deutschland*, *Dänemark*, *Rufsland* auf der Südostseite des Hauptzuges des Sturmes; hingegen *Irland*, *Schottland*, *Island* auf der NW-Seite, *England* ungefähr in der Mitte des Stromes.

Unter der Voraussetzung eines centripitalen Zuströmens im Sinne der Brandes'schen Ansicht wird ein auf der Südostseite liegender Ort, wenn die Erscheinung über ihn hinweggeht, die Windfahne in den aufeinanderfolgenden Stadien derselben von ONO. durch O. OSO. SO. SSO. S. nach SSW. gehen sehen, ein auf der Nordwestseite gelegener Ort von NNO. durch N. NNW. NW. WNW. W. nach WSW. (Fig. 1 Taf. I). Ist hingegen der Sturm ein Wirbel, welcher sich entgegengesetzt der Bewegung eines Uhrzeigers dreht, so wird auf der Südostseite der Wind von SSO. durch S. SSW. SW. WSW. W. nach WNW., auf der Nordwestseite von OSO. durch O. nach ONO. NO. NNO. N. NNW. (Fig. 2 Taf. I).

Für die Orte, welche in der Mitte des Stromes liegen, wird nach der ersten Ansicht der Wind von NO. nach SW. überspringen (Fig. 1 Taf. I), nach der zweiten von SO. nach NW. (Fig. 2 Taf. I).

Beide Annahmen führen also für die Südostseite des

Sturmes auf eine Drehung mit der Sonne, für die Nordwestseite auf eine Drehung gegen die Sonne, beide für die Mitte auf ein durch eine Windstille getrenntes Umsetzen des Windes in die entgegengesetzte Richtung, aber mit dem Unterschiede, dafs sowohl Anfang als Endpunkt der Drehung und Richtung der entgegengesetzten Stellungen der Windfahne um volle 90 Grade verschieden sind.

Die in der erwähnten Abhandlung angeführten Beobachtungen sprechen nun entschieden für die zweite Ansicht, und durchaus gegen die erste; denn die Drehung der Windfahne beginnt nirgends mit NNO. N. oder NNW., und hört dann mit WSW. W. oder WNW. auf, sondern überall mit OSO. und SO., und hört mit SW. und W. auf. So war es in Deutschland, Italien, Dänemark und Rufsland. In England war der Wind vor dem Minimum O., nicht Nord, in Frankreich vorwaltend SW., in Island zuerst NO., nachher N., ganz wie es die wirbelnde Bewegung für diesen vom Centrum sehr entfernten Punkt verlangt.

Ich habe daher auf der beigegebenen Charte (Fig. 3 Taf. I) die vom Anfange bis zu Ende der Beobachtungen fortschreitenden Wirbel verzeichnet, um die Vergleichung der Beobachtungen mit der theoretischen Annahme zu erleichtern. Da wo der fortschreitende Wirbel sich an den spanischen Gebirgen und den Seealpen stemmt, sind diese Punkte als Centra neuer Wirbel angenommen worden.

Die Beobachtungen geben nun:

1) Auf der Nordwestseite des Sturmes.
   Naes in Island NO. N.
2) Nahe in der Mitte desselben.
   Helston O. Min. W.
   London SO. Min. NW.
   Owensrow bei *Islington* SO. Min. NW.

Cambridge SO. Min. W.
New Malton Südsturm.

3) Auf der Südostseite des Sturmes.

Boulogne sur Mer SSO. S. ONO. Min. WNW.
Paris S. Min. WSW.
Joyeuse Südsturm. Min.
Nismes S. Min. SW. NW.
Vivarais SO. Min. SO.
Strasburg SO. O. S. Min.
Harlem SO. OSO. SSO. Min. SSW. SW.
Schwelm S. Min. SW.
Cöln SSO. SO. Min. S. WSW. SW.
Coblenz SW. Min. S. SW.
Salzuflen SO. Min. S.
Wetzlar SSO. Min. SSW. SW.
Minden SO. Min. S.
Carlsruhe S. Min. SW.
Göttingen SO. SSO. Min. SW.
Regensburg O. SO. Min.
Augsburg SW. Min. W.
Quedlinburg O. Min. SW.
Zellerfeld S. Min. W.
Leipzig SW. Min. S.
Zschoppau Min. bei SW.
Annaberg SO. Min. SW. W.
Prag W. Min. SW. W.
Breslau SW. Min. S.
Leobschütz S.

störender Einfluſs der südlich liegenden Gebirge.

Danzig S. Min. S.
Königsberg SO. Min. W.
Tilsit SW. SO. Min. W.
Petersburg SO. O. SO. SSO. Min.
Genf SO. Min.
Zürich O. Min. SO. W.
St. Gallen SO. SSO. Min. SO.

4) Modificirte Wirbel am Südabhange der Alpen.
Turin W. SW. Min. O. NO.
Mailand W. SW. Min. W. SO.
Pavia SO. Min. SW.
Modena SO. Min. SW. W.
Padua W. S. Min. N.
Florenz S. SSW. Min. SW.
Rom SSO. S. Min. SSO. S. SSO.
Molfetta SO. S. Min. SSW.

Für die beiden im Vorhergehenden einander gegenübergestellten Ansichten ist in neuerer Zeit sehr lebhaft gestritten worden. Einerseits ist Hr. Redfield in New York durch eine höchst sorgfältige Untersuchung der Erscheinungen, welche die an den Küsten der Vereinigten Staaten sehr häufigen Stürme begleiten, ganz zu demselben Resultate gelangt, als ich für Europa erhalten hatte, anderntheils hat die von Brandes ausgesprochene Ansicht ebenfalls in Amerika an Hrn. Espy in Philadelphia einen Vertheidiger gefunden. Die Veranlassung zu der Annahme centripetaler Stürme gab Hrn. Espy der Tornado am 19. Juni 1835 in *Neu Braunschweig*. Nach demselben untersuchte Hr. Bache [1]) und Hr. Espy in einem von demselben betroffenen Walde die Richtung der umgebrochenen Baumstämme, und fanden alle mit ihren Spitzen nach einem Centrum hinweisend, die westwärts liegenden Stämme nach Ost, die nordwärts nach Süd, die ostwärts nach West und die südwärts nach Nord gerichtet. Ein Augenzeuge dieses Sturmes, Lewis Back versichert dagegen, dafs auch dieser Tornado ein entschiedener Wirbel gewesen sey, und behauptet geradezu, diefs leugnen zu wollen sey nur möglich, wenn man eine vorgefafste theoretische Meinung mit an die

1) *Notes and diagrams, illustrative of the directions of the forces acting at and near the surface of the Earth, in different parts of the Brunswick Tornado of June 19th 1835.*

Digitized by Google

Erscheinung brächte. Nach Hrn. Espy ist der Grund des nach einem Centrum hin erfolgenden Zuströmens d freiwerdende Wärme des zu einer Wolke sich verdic tenden Wasserdampfes, wodurch die ihn enthalten Luft sechs Mal mehr ausgedehnt werde, als sie dur Condensation dieses Wasserdampfes am Volumen verlie Diese Luft steige demnach mit einer Geschwindigkeit v 364 Fufs in der Secunde in die Höhe, äufsere in d Höhe der Hagelwolken auf einen Quadratfufs Fläche no einen Druck von 120 Centner, fähig einen kubischen E block von anderthalb Fufs in die Höhe zu führen, ja s gar einen Elephanten aufzuheben. Diese Schlufsfolge welche Hr. Espy selbst aufser der Ordnung (*estraord nary*) und unerwartet nennt, finden sich in einer 16 S ten langen Schrift, welche den bescheidenen Titel füh *theory of rain, hail and snow, water-spouts, land-spou variable winds and barometric fluctuations. Philadelph* 1836. 8., und *examination of* Hutton's, Redfield *and* Olmstedt's *theories*. Dennoch kann man dem U heber dieser »*philosophy of storms*« das Verdienst nic absprechen, durch seine immer erneuerten Einwürfe Hr Redfield zu einigen vortrefflichen Abhandlungen Ve anlassung gegeben zu haben [1]).

1) Die über den Gegenstand erschienenen Arbeiten des Hrn. Redfie sind:

Remarks on the prevailing storms of the Atlantic coa Sillim. *Amer. Journ.* 20. *N.* 1.

Hurricane of August 1831 (*To the Editor of the Journ of Commerce*)

Observations on the Hurricanes and Storms of the We Indies and the Coast of the United States (Blunt *American Coast. Pilot.* 12 *edit.*)

On the Gales and Hurricanes of the Western Atlanti Silliman, *Americ. Journ.* 31. *No.* 1.

Meteorological Sketches by an observer. Silliman, *Ameri Journ.* 33. *No.* 1.

Remarks on Mr. Espy's *theory of centripetal storms i cluding a refutation of his positions relative to the stor*

Digitized by Google

Das von Hrn. Redfield mit der gröfsten Umsicht gesammelte Beobachtungsmaterial ist noch wesentlich vermehrt worden durch das prachtvolle, von dem jetzigen Gouverneur der Bermudas, Lieutenant Colonel Reid, über den Gegenstand erschienene Werk [1]). Er ist ganz zu demselben Resultate gelangt als Hr. Redfield, und zwar beide ganz unabhängig von meinen früheren Untersuchungen, wie ich aus brieflichen Mittheilungen derselben weifs. Von Redfield und Reid sind aber, aufser der weiteren Feststellung der wirbelnden Bewegung, welche in beiden Erdhälften in entgegengesetztem Sinne geschieht, noch einige sehr wesentliche Beobachtungen hinzugefügt worden, deren empirische Feststellung ihnen allein gehört, und welche ich jetzt mit der wirbelnden Bewegung theoretisch zu verknüpfen versuchen werde. Bei der Bekanntmachung meiner ersten Arbeiten über die Winde hatte ich sowohl das Gesetz der Drehung als die Wirbelbewegung der Stürme auf die gegenseitige Einwirkung zweier einander gegenseitig zur Seite verdrängender Luftströme zurückgeführt. Eine strengere Prüfung der Erscheinungen belehrte mich aber, dafs das Drehungsgesetz auf allgemeineren Bedingungen be-

of September 3*d.* 1821 *with some notices of the fallacies which appear in his examinations of other storms* (*Journ. of the* Franklin *Institute*).

On the Courses of Hurricanes with notices of the Tyfoons of the China Sea and other storms. Silliman *American. Journ.* 35. *Nov.*

The law of storms. New York observer 18 *Januar* 1840.

Whirlwinds excited by fires with further notices of the Tyfoons of the China Sea. Silliman *American. Journ.* 36. *No.* 1.

1) *An attempt to develop the law of storms by means of facts arranged according to place and time and hence to point-out a cause for the variable winds with the view to practical use in navigation illustrated by charts and wood cuts. London* 1838. 8.

ruhe, und dafs es eine einfache und nothwendige Fo
der Drehung der Erde sey. Das so verallgemeine
Princip der Hadley'schen Passattheorie erläuterte v
ständig alle für die nicht periodischen Bewegungen
Instrumente gefundenen Regeln, und erlaubte die V
ausbestimmung derselben für die südliche Erdhälfte.
erläuterte aber nicht die Wirbelbewegung der Stür
und ich war bei der Herausgabe meiner meteorologisch
Untersuchungen, in welchen ich meine bisherigen Arb
ten zu einem Ganzen zusammenfafste, daher gezwung
hier die frühere theoretische Darstellung beizubehalt
da das empirisch Gefundene sich vollständig bewäl
hatte, ein Zusammenhang desselben mit dem Principe d
allgemeinen Theorie aber durchaus nicht erhellte. Die
Lücke auszufüllen ist der Zweck der gegenwärtigen A
handlung.

Aus den Untersuchungen von Redfield und Rei
ergeben sich folgende Thatsachen:

1) Die Stürme, welche in der tropischen Zone entst
hen, behalten, so lange sie in derselben bleibe
ihre ursprüngliche Richtung von SO. nach NW
fast unverändert bei, biegen sich aber, so wie si
in die gemäfsigte Zone gelangen, fast rechtwinkli
um und gehen nun von SW. nach NO. Die der
entsprechenden Stürme der südlichen Erdhälfte, wel
che in der tropischen Zone eine Richtung von NO
nach SW. haben, werden bei ihrem Uebergan
in die gemäfsigte Zone eben so abgelenkt, und ge
hen nun von NW. nach SO.

2) Der in der tropischen Zone nur sehr allmälig sich
erweiternde Wirbel nimmt bei diesem Umbiegen
plötzlich auffallend an Breite zu.

Die aus Colonel Reid's Werk entlehnten Kärt
chen (Fig. 4 Taf. I) des *Westindia Hurricanes* von der
Mitte August 1837 und des *Mauritius Sturms* im März
1809 (Fig. 5 Taf. I), von Berghaus im verkleinerten
Maafs-

Maafsstabe dargestellt, können als Beispiele der Gesammterscheinung für beide Hemisphären gelten.

Um aber den Lauf der Stürme durch mehrere Beispiele zu erläutern, fügen wir noch eine von Redfield gegebene Charte bei, in welcher der Lauf von 10 Stürmen bezeichnet ist (Fig. 6 Taf. II).

Zwei dieser Stürme blieben innerhalb der tropischen Zone und schreiten daher geradlinig fort, nämlich der vom 23. Juni 1831 von *Trinidad* über *Tabago*, *Grenada* durch die Mitte von *Yucatan* bis in die Nähe von *Veracruz*, der vom 12. August 1835 von *Antigua* über *Nevis*, *St. Thomas*, *St. Croix*, *Portorico*, *Hayti*, *Matanzas* auf *Cuba* nach *Texas*.

Der Lauf der acht Stürme, welche die Gränzen überschreiten, ist hingegen folgender:

Der, welcher in der Nacht vom 10 August 1831 *Barbados* verwüstete, traf am 12. *Portorico*, am 13. *Aux Cayes* und *St. Jago de Cuba*, am 14. *Matanzas*, die *Tortugas* am 18., den *Mexicanischen* Meerbusen am 16., endlich *Mobile*, *Pensacola* und *Neu-Orleans* am 17., so dafs er in ungefähr 150 Stunden einen Raum von 2000 Seemeilen durchlief, also mit einer Geschwindigkeit von $13\frac{1}{2}$ Meilen in der Stunde fortrückte. Seine Richtung, ehe er die Tropen erreichte, war N. 64° W.

Der am 17. August 1827 in der Nähe von *Martinique* beginnende Sturm traf am 18. *St. Martin* und *St. Thomas*, ging am 19. nordöstlich von *Hayti* vorbei, traf am 20. die *Turks-Inseln*, die *Bahamas* am 21. und 22., die Küste von *Florida* und *Süd-Carolina* am 23. und 24., *Cap Hatteras* am 25., *Delaware* am 26., *Nantucket* am 27., *Sable Island* und *Porpoise Bank* am 28; er legte also in 11 Tagen 3000 Seemeilen zurück. Seine Richtung innerhalb der Tropen war N. 61° W., unter 40 Grad Breite hingegen N. 58° O.

Der am 3. September 1804 in der Nähe von *Guadeloupe* entstehende Sturm traf am 4. die *Virginischen*

Digitized by Google

Inseln und *Portorico*, die *Turks Inseln* am 5., die *Bahamas* und den Golf von *Florida* am 6., die Küste von *Georgien*, *Süd-* und *Nord-Carolina* am 7., die *Chesepeak Bay*, die Mündung des *Delaware* und die umliegenden Gegenden von *Virginien*, *Maryland* und *New-Jersey* am 8., *Massachusets*, *New-Hampshire* und *Maine*, am 9. Er rückte sehr schnell weiter, da er in seinen krummlinigen Lauf von den kleinen Antillen an, 2200 Seemeilen in 6 Tagen zurücklegte, also $15\frac{1}{2}$ Seemeilen in der Stunde fortrückte.

Der dicht bei den kleinen Antillen vorbeistreifende Sturm vom August 1830 traf *St. Thomas* am 12, war am 13. in der Nähe der *Turks Inseln*, am 14. bei den *Bahamas*, am 15. auf dem Golf und an der Küste von *Florida*, am 16. längs der Küste von *Georgien* und den *Carolinas*, am 17. an denen von *Virginien*, *Maryland*, *New-Jersey* und *New-York*, am 18. auf der *George's Bank* und *Cap Sable*, am 19. über der *Porpoise* und *New-Foundlands Bank*. Sein Fortrücken beträgt daher 18 Seemeilen in der Stunde. Nimmt man nun die wirkliche Geschwindigkeit des Windes in seiner wirbelnden Bewegung fünf Mal gröfser als seine fortrückende, so erhält man für 7 Tage eine Bewegung der Luft durch 18000 Seemeilen.

Der westlichste Sturm war der am 29. September 1830. Er beginnt unter dem 20sten Breitengrade nördlich von *Barbados*, biegt sich in der Länge von 68° unter 30° Breite nach Norden, und geht westlich bei den *Bermudas* vorbei, nach dem Ostende der *New-Foundlands Bank*, wo er am 2. October eintrifft.

Ein sehr heftiger Sturm von viel geringerer Breite war der vom 1. September 1821 auf den *Turks Inseln*, nördlich von den *Bahamas* war er am 2., an der Küste der *Carolinas* am 3. früh, dann später an der Küste von *New-York* und *Long-Island;* in der folgenden Nacht zog er durch die Staaten *Connecticut*, *Massachusets*

Digitized by Google

New-Hampshire und *Maine*, also 18000 Meilen in 60 Stunden. Seine mittlere Geschwindigkeit beträgt demnach 30 Seemeilen die Stunde.

Einen ganz ähnlichen Lauf hatte der Sturm vom 28. September 1838. Hingegen rückte der Sturm vom 22. August sehr langsam fort. Er begann nördlich von *Portorico* unter 22 Grad Breite, und blieb nun in gleicher Entfernung von den Küsten Nordamerikas, erreichte aber die *New-Foundlands Bank* erst am 27.

Mitunter erhält der Sturm erst seine Intensität in der gemäfsigten Zone, so dafs dieser Theil seines Laufes vorzugsweise bekannt wird. So war es mit dem Sturme vom 10. November 1835, welcher am nördlichsten über den *Erie* und *Ontario See* nach der Insel *St. John* im Golf des *St. Lorenz-Stroms* fortrückte. [1]).

Der Grund dieser Erscheinungen scheint nun folgender zu seyn.

Bezeichnet *ab* (Fig. 7 Taf I) eine Reihe materieller Punkte, welche dem Aequator parallel durch irgend einen Impuls in der Richtung *ac* nach Nord hin in Bewegung versetzt werden, so würden diese Punkte, weil sie von gröfseren Parallelkreisen zu kleineren gelangen, nach *gh* hin sich bewegen, wenn der Raum *dbh* leer wäre.

1) Da die Richtung, in welcher der Sturm als Ganzes fortschreitet, ganz verschieden ist von der Richtung, aus welcher die wirbelnde Luft an einem bestimmten Orte stürmt, so sieht man leicht ein, dafs durch blos locale Beobachtungen man zu den unrichtigsten Schlüssen kommen kann. So sagt Raynal in seiner *histoire philosophique et politique des deux Indes V p.* 72, die letzten Beobachter hätten die Beobachtung gemacht, dafs die Stürme, welche zu verschiedenen Zeiten die Antillen verheert hätten, nur von NW. gekommen seyen, und schliefst daraus, dafs sie von den Gebirgen von Santa Marta her kämen, da doch diese Richtung nichts anders sagen will, als dafs die Inseln sich auf der Südseite eines von Ost nach West, entgegengesetzt der Bewegung eines Zeigers der Uhr, rotirenden Sturmes befinden, übereinstimmend mit den bisher angeführten Beobachtungen. Im 6. Bande dieses Werkes findet sich als Titelkupfer ein sehr lebendiges Bild eines westindischen Orkans.

Befindet sich aber in diesem Raume unbewegte Luft, so werden die Theile in *b* bei ihrer Bewegung nach *d* hin, im Raume *dbh* immer mit Lufttheilchen von geringerer Rotationsgeschwindigkeit in Berührung kommen, also ihre Geschwindigkeit nach Ost hin vermindert werden. Der Punkt *b* wird also statt nach *h*, nach *f* hin sich bewegen. Die Theile in *a* haben hingegen neben sich auf der Seite nach *b* hin, Theile ursprünglich gleicher Rotationsgeschwindigkeit, sie bewegen sich also wie im leeren Raume, d. h. nach *g* hin. Ist demnach *ab* eine von Süd nach Nord getriebene Luftmasse, so wird die Richtung des Sturms auf der Ostseite derselben, weit mehr Süd seyn, als auf der Westseite, wo er mehr West ist, und es wird daher eine Tendenz zu einem Wirbel im Sinne S. O. N. W. entstehen. Diese Tendenz zum Wirbel würde nicht da seyn, wenn in dem Raume *dbh* keine widerstehende Masse sich befände, sie wird also zunehmen im Verhältnifs, dafs dieser Widerstand die westliche Ablenkung des Sturmes hemmt. Der Sturm wird also desto heftiger wirbeln, je unveränderter er die ursprüngliche Richtung seines Laufes beibehält. In der Passatzone aber ist der Raum *dbh* mit Luft erfüllt, welche von NO. nach SW fliefst. Der Widerstand wird also hier am gröfsten seyn, die Luft in *b* also so in ihrer Tendenz nach Westen gehemmt werden können, dafs sie ihre Richtung nach *d* hin unverändert beibehält, während *a* nach *g* strebt. Der Sturm wird daher hier am heftigsten wirbeln, aber geradlinig mit unveränderter Breite fortgehen. So wie aber derselbe in die gemäfsigte Zone gelangt, findet sich im Raume *dbh* Luft, welche sich bereits von SW. nach NO. bewegt. Der Widerstand, welchen die Theilchen in *b* bisher fanden, wird daher plötzlich bedeutend vermindert, oder ganz aufgehoben, d. h. die Richtung *bd* verändert sich nun schnell in die Richtung *bh*, der Sturm biegt also plötzlich fast rechtwinklich um, während er an Breite schnell zunimmt, da der bisher zwischen der Be-

Digitized by Google

wegung der Punkte in *a* und der Punkte in *b* vorhandene Unterschied nun aufhört. Die Erscheinungen der südlichen Halbkugel ergeben sich ebenso unmittelbar; der Wirbel geschieht dort im entgegengesetzten Sinne, die Richtungsänderung an der Gränze der Tropen ist analog [1]) (Fig. 8 Taf. I).

Da die westindischen Orkane an der innern Gränze der Passate entstehen, da, wo in der sogenannten Gegend der Windstillen die Luft aufsteigt, welche dann über dem untern Passat in entgegengesetzter Richtung abfliefst, so sind es wahrscheinlich Theile dieses obern Stromes, welche in den untern eindringend, die erste Veranlassung zu diesen Stürmen werden. Die hohen Gebirge der Inseln jener Gegenden mögen einen mechanischen Grund solcher Hemmungen abgeben, da die Luft zwischen zwei Höhen mit verdoppelter Geschwindigkeit hindurchströmt. Warum aber der Sturm anfänglich von SO. nach NW. fortschreitet, möchte dadurch erklärt werden, dafs nach der gegebenen theoretischen Ableitung diese Richtung eben zur Entstehung einer wirbelnden Bewegung am günstigsten ist. Geschieht nämlich, was auch vorkommen mag, der erste Impuls von SW. nach NO., so wird der ent-

1) Die hier gegebene Ableitung der wirbelnden Bewegung findet natürlich nur ihre Anwendung, wenn gröfsere Luftmassen von einer bestimmten Ausdehnung in der Breite in Bewegung gesetzt werden; kleinere Wirbelwinde, Wasserhosen etc. werden anderen Ursachen ihre Entstehung verdanken, und daher in Beziehung auf die Erdhälften wahrscheinlich weder eine Gesetzmäfsigkeit noch einen bestimmten Gegensatz zeigen. Auch hat wirklich Colonel Reid von dem Gouvernements-Hause in Bermuda eine Wasserhose in entgegengesetztem Sinne rotiren sehen, Herr Redfield hingegen einen schmalen *tornado* beobachtet, der wie die gröfseren Orkane rotirte. Die Beobachtungen von Akin in *Greenbush* bei Albany, von Dwight in *Stockbridge* in Massachusets, und von Dr. Cowles in *Amherst* über die bei Waldbränden und windstiller Luft entstehenden heftigen Wirbelwinde beweisen, dafs ein sehr lebhafter *Courant assendant* ebenfalls eine wirbelnde Bewegung zu erzeugen vermag.

Digitized by Google

gegen wehende Nordostpassat alle Punkte der fortrückenden Linie gleichmäfsig hemmen, also keine Tendenz zum Wirbel entstehen.

Es ist übrigens klar, dafs, wenn die gegebene Ableitung der wirbelnden Bewegung die richtige ist, ein Wirbel in dem angegebenen Sinne auch entstehen mufs, wenn durch irgend eine andere mechanische Ursache die Richtung eines in höhere nördliche Breiten dringenden Stroms, auf der Ostseite desselben südlicher wird, als auf der Westseite, wo sie mehr West ist. Ein solcher Fall war nach den von Piddington gesammelten Beobachtungen bei dem Sturme vorhanden, welcher am 3., 4. und 5. Juni 1838 die Bai von Bengalen traf [1]). Es war diefs einer der Stürme, welche bei dem Uebergange des Nordostmousson in den Südwestmousson einzutreten pflegen, welcher Uebergang in der Bai von Bengalen zwischen dem 15. Mai und 15. Juni fällt [2]). Dieser Sturm war in dem gröfsten Theile seines Laufes ein fortschreitend stetiger Wind (*a gale i. e. a strong wind blowing in with tolerable steadeness from one quarter of the compas*), und wurde nur an einer bestimmten Stelle ein Wirbelsturm (*a hurricane, namely a violent wind blowing in a circle or vortex of greater or less diameter*) [3]). Er wehte (Fig. IX) als

1) *Researches on the Gale and Hurricane in the Bay of Bengal on the 3th, 4th and 5the of June* 1839, *being a first Memoir with reference to the Theory of Storms in India. Journal of the Asiatic Society of Bengal No.* 91 *p.* 550, *second part No.* 92 *p.* 631.

2) Nach den Beobachtungen von Brown war in *Anjarakandy* an der Malabarküste sein Anfang in den Jahren 1820 bis 1823, den 20., 31., 31., 27. Mai, 15. Juni, 21. Mai, 18. Juni, 26. Mai, 5. Juni, 9., 26. Mai, 16., 2., 6. Juni, hingegen das Eintreffen desselben in Canton nach dem Canton-Register 1830 vom 20—28. April, 1831 vom 7. zum 17. April, 1832 vom 4 — 7. April, 1833 vom 9. zum 14. April, 1834 vom 3. April bis 8. Mai, 1835 vom 8. bis 21. April.

3) Diefs scheint auch bei den Stürmen der Fall zu seyn, welche dann

heftiger Südwestmousson von der Ostküste von *Ceylon* bis *Masilipatam* hinauf über die Bai von Bengalen gegen die Gebirgsreihe von Arracan, wo er sich vollkommen rechtwinklich umwandte, und nun als Südoststrom über *Calcutta*, *Benares* nach *Cawnpore*, *Lucknow* und *Agra* im Tieflande des Ganges hinaufwehte. An der Umbiegungsstelle gerade bei Arracan, im Brennpunkte seines parabolischen Laufes, wie Piddington sich ausdrückt, entstand erst der Wirbel, welcher parallel der Küste den Gangesmündungen vorbei, in einer Richtung zwischen ONO. und Ost nach WSW. und West von der *Shapooree* Insel nach *Vizagapatam*, *Ganjam*, *Juggurnauth* und den Mündungen des *Mahanuddy* und *Brammee* fortschreitet, und wie die westindischen Orkane im Sinne S. O. N. W. sich drehte.

Hier sehen wir also einen ganz in demselben Sinne rotirenden Wirbel entstehen, wo unter ganz verschiedenen ursprünglichen Bedingungen die Richtung des Sturmes auf der Ostseite südlicher wird, als auf der Westseite, und so mögen denn vielleicht ähnlichen Ursachen die Tyfoons des Chinesischen Meeres ihre Entstehung verdanken. In der Gesammterscheinung des Südwestmousson sind nämlich analoge Bedingungen gegeben; seine in dem indischen Meere und der Bai von Bengalen südwestliche Richtung wird nämlich in dem Chinesischen Meere immer mehr rein südlich, wobei durch weitere Beobachtungen an Ort und Stelle zu entscheiden wäre, ob diese Ablenkung der Kette der Philippinen ihre Entstehung verdankt, oder ob sie eine unmittelbare Folge des Zusammengränzens des Mussons und Passats ist. Hors-

eintreten, wenn der SW.-Mousson durch den NO.-Mousson verdrängt wird. Diese Stürme, welche die Spanier in Luçon „los Temporales" nennen, sind nicht von Regen begleitet Die Luft ist dann nur von überall herumsprützendem Meerwasser verdunkelt. An der Coromandel-Küste nennt man diesen Sturm „das Ausbrechen des Mousson." An der Malabar-Küste bezeichnen die Portugiesen den besonders heftigen mit dem Namen *Elephanta*.

Digitized by Google

burgh sagt ausdrücklich [1]), dafs an der Südküste von China die Tyfoons vom Juli bis September nahe der Küste eine Drehung der Windfahne von NW. durch N. NO. O. SO. S. erzeugen, weiter davon entfernt hingegen eine Drehung N. NW. W. SW. S., was nichts anders heifst, als dafs es Wirbelstürme sind, welche im Sinne S. O. N. W. sich drehend, von Ost nach West bei der Küste vorbeistreifen, die daher von der nördlichen Hälfte des Wirbels erfafst wird, während die entfernteren Gegenden von ihrer südlichen Hälfte betroffen werden (Fig. X). Ein neues Beispiel dieser Stürme bildet der *Raleigh Tyfoon* vom 5. August 1835, welcher von den *Bashee Inseln* zwischen *Luçon* und *Formosa* nach *Macao* in der Richtung von OSO. nach WNW. fortrückte und ganz der vorigen Beschreibung entspricht.

Entstehen aber diese Wirbelstürme dadurch, dafs der SW.-Mousson auf seiner Ostseite südlicher wird, als auf seiner Westseite, und bewegen sie sich eben deswegen von Ost nach West, so werden sie überhaupt vorzugsweise in dem östlichen Theile des indischen Oceans herrschen, und wirklich bemerkt auch schon Dampier dafs an der Caromandelküste man Stürme im April und September, den Wendemonaten des Moussons, erwartet, dafs sie an der Malabarküste hingegen häufiger während des ganzen Westmousson sind.

Nachdem wir auf diese Weise in den Tyfoons eine Bestätigung des bei der Wirbelbewegung der westindischen Meere geltend gemachten Principes gefunden haben, können wir zu einer näheren Erörterung der diese grofsen Aufregungen der Atmosphäre begleitenden Erscheinungen übergehen.

Wenn bei den Stürmen der Passatzone der rotirende Cylinder aus dem untern Passat in den oberen übergreift, so sieht man unmittelbar, dafs, da in der Höhe eine südwestliche Windesrichtung vorherrscht, auf diesen obern

1) *India Directory II p.* 233.

Theil das Raisonnement sogleich eine Anwendung findet, welches wir für den untern erst bei dem Ueberschreiten der äufseren Gränze des Passat eintreten liefsen. Es wird also dieser Theil des Wirbels sich sogleich erweitern und nach einer anderen Richtung fortschreiten, als der untere. Dadurch wird als secundäres Phänomen ein Saugen in der Mitte des Wirbels entstehen, aufserdem eine Verminderung des Druckes auf die Grundlage, und zwar aus zwei Ursachen, indem nämlich durch die Rotation des Wirbels, die Luft vom Centrum entfernt wird, der Wirbel aufserdem aber nach Oben sich trichterförmig erweitert, und die oberen Schichten daher in stärkerem Maafse sich von der Axe des Cylinders entfernen, als die unteren, welche eben deswegen ein Bestreben zum Steigen erhalten, um die in der Höhe entstehende Verdünnung zu compensiren.

Dafs aber der Sturm selbst nicht durch ein solches Saugen entsteht, geht aus einer näheren Betrachtung der Beobachtung hervor. Als Beispiel möge der Orcan vom 2. August 1837 dienen, für welchen wir gleichzeitig meteorologische Beobachtungen von *St. Thomas* und *Portorico* besitzen, die ich hier zur Vergleichung neben einander stelle.

	St. Thomas.			Portorico.	
Mittlere Zeit.		Barom.	Windesr.	Barom.	Windesr.
Aug. 1.	18^h	337‴			
2.	$2^h\,10'$	335	NW		
	3 20	334	N		
	3 45	334	N		
	4 45	332	N		
	5 40	331‴,5	NO		
	5 45	330	NO		
	6 30	328	NW		
	6 35	325‴,5	NW		
	6 45	324	NW		

Sturm zunehm. Orcan

St. Thomas.			Portorico.	
Mittlere Zeit.	Barom.	Windesr.	Barom.	Windesr.
7h 0′	324	NW		
7 10	322	NW		
7 22	318‴,5	NW		
7 30	317	NW		
7 35	316‴,5			
7 52	316		8) 333‴28	NNO
8 10	316			—
8 20	316			—
8 23	320	SSO		—
8 33	321	SO		—
8 38	322	SO		—
8 45	323	SO		—
8 50	324	SO		—
9 0	326	SO	332 16	—
9 10	328	SO		—
9 25	329	SO		—
9 35	330	SO		—
9 50	331	SO		—
10 10	332	SO	10) 331 03	—
10 35	333	SO		
11 10	333‴,25	SO	11) 329 90	O
11 30	333‴,5	SO	12) 315 27	Orcan
14 45	335	SO	15½) 328 43	S
20 0	336‴,5	SW	16) 332 16	
21 0	336‴,75	O		

Orcan (NW) — Todtenstille — Orcan (SSO–SO)

Die in den Beobachtungen von St. Thomas angeführte Todtenstille, welche den aus entgegengesetzten Richtungen wüthenden Sturm plötzlich unterbricht, jener furchtbare Moment, der auch das Herz des unerschrockensten Matrosen mit ängstlicher Spannung erfüllt, findet in der Wirbelbewegung, in deren Mitte Ruhe seyn mufs, eine einfache Erklärung, während sie mit der Annahme eines centripetalen Zuströmens unvereinbar scheint; denn zwei einander entgegenwehende Winde müssen einander allmälig stauen, ihre Intensität mufs also immer mehr

abnehmen, je mehr man sich der Stelle ihres Zusammentreffens nähert. So zeigen es die Passate im Grofsen, so müfste es auch im Centrum des Orcans sich zeigen, wenn dieser über den Beobachtungsort fortschreitet. Aber ganz anders geben es die Beobachtungen. Während nach Hoskiaers Beobachtungen von 6^h 45′ bis 7^h 30′ auf *St. Thomas* der Orcan immer zunimmt, tritt nun eine Todtenstille ein, und um 8^h 10′ fängt der Orcan eben so plötzlich wieder an, als er vorher abnahm. Wie kann man hier an zwei entgegenwehende Winde denken? Auserdem hätte zu dieser Zeit die Luft von *Portorico* nach *St. Thomas* hinströmen müssen, der Wind in *Portorico* also West seyn müssen, er ist aber NNO, wie es die Bewegung eines Wirbels verlangt, dessen Mittelpunkt auf *St. Thomas* liegt.

Dafs übrigens nicht die Verminderung des Luftdruckes die Ursache der heftigen Bewegung der Luft, sondern vielmehr eine begleitende Folge derselben gewesen sey, geht aus der Bemerkung von Hoskiaer hervor, dafs bei jedem heftigen Stofse des Orcans das Barometer zwei Linien sank, aber gleich nachher auf seine Höhe vor dem Stofse zurückkam.

Bei dem Fortschreiten des Wirbels haben wir bisher nicht auf den Widerstand Rücksicht genommen, welchen der Boden der bewegten Luft entgegensetzt. Dieser Widerstand wird, wie Redfield richtig bemerkt, bewirken, dafs der rotirende Cylinder sich in der Richtung seines Fortschreitens vorneigt. Der wirbelnde Sturm wird daher schon in der Höhe der Atmosphäre eintreten, ehe er unten wahrgenommen wird. Daher fällt das Barometer schon vorher, ehe der Sturm ausbricht, und es wird eben deswegen eine Anzeige desselben. Durch die schiefe Richtung der Axe werden aber fortwährend untere warme Luftschichten mit oberen kalten gemischt und dadurch heftige Niederschläge veranlafst werden, die, je stärker sie sind, mit desto gewaltsameren electri-

schen Explosionen verbunden seyn werden. Die kalte Luft wird dabei aus der Wolke herabzustürzen scheinen, der Sturm daher die Form annehmen, welche die Griechen so bezeichnend *εχνεφιας* nannten. Hieher möchte nun auch die den Seefahrern der heifsen Zone unter dem Namen „Ochsenauge“ bekannte Erscheinung zu rechnen seyn, jene kleine, schwarze Wolke, die plötzlich am Himmel sich zeigt, in heftiger Bewegung begriffen, aus sich selbst heraus zu wachsen scheint, bald den ganzen Himmel bedeckt und einen Aufruhr der Elemente erzeugt, der um so furchtbarer erscheint, je ungetrübter unmittelbar vorher die Heiterkeit des Himmels war.

Um eine nähere Anschauung der Erscheinungen, welche solche westindische Orcane begleiten, zu geben, entlehnen wir aus Lieut. Colonel Reid's Werk: die Beschreibung des *Barbados Hurricanes* vom 10. August 1831, wie sie unmittelbar nach demselben von einem Augenzeugen in *Bridgetown* gegeben wurde.

„Um 7 Uhr Abends war der Himmel heiter und die Luft ruhig, diese Ruhe dauerte bis etwas nach 9 Uhr, wo der Wind aus Nord zu wehen anfing. Um halb zehn sah man ferne Blitze in NNO. und NW. Windstöfse und Regenschauer von NNO., getrennt durch Windstillen, folgten dann bis Mitternacht, das Thermometer fiel während derselben auf 83° F., und stieg während der Windstillen auf 86°. Nach Mitternacht wurde das ununterbrochene Flammen der Blitze schrecklich und grofsartig und der Sturm brauste wüthend von Nord und Nordost her. Aber um 1 Uhr Morgens am 11. wuchs die rasende Wuth des Windes, der Orcan wandte sich plötzlich von NO nach NW. und den dazwischenliegenden Strichen des Compas. Die oberen Regionen der Atmosphäre waren während dessen von ununterbrochenen Blitzen erleuchtet; aber diese lebhaften Blitze wurden an Glanz von den Strahlen elektrischen Feuers, welche nach allen Richtungen hin explodirten, übertroffen. Et-

was nach 2 Uhr ward das Heulen des Orcans, der von NNW und NW. hereinbrach so, dafs keine Sprache es zu beschreiben vermag. Lieut. Colonel Nickle, Befehlshaber des 36sten Regiments, hatte unter einen Fensterbogen des unteren Stockwerks nach der Strafse hin Schutz gesucht, und hörte wegen des Sturms nicht das Einstürzen des Daches und oberen Stockwerks. Um drei Uhr nahm der Wind ab, aber wüthende Stöfse kamen abwechselnd aus SW. W. und W. NW."

„Einige Augenblicke hörten auch die Blitze auf, und die Dunkelheit, welche nun die Stadt einhüllte, war unbeschreiblich schrecklich. Feurige Meteore fielen nun vom Himmel, eins besonders von Kugelform und tief rother Farbe, senkrecht aus einer bedeutenden Höhe. Diese Feuerkugel fiel ganz entschieden durch ihre eigene Schwere, nicht getrieben durch eine äufsere Kraft. Als sie mit beschleunigter Geschwindigkeit sich der Erde näherte, wurde sie blendend weifs und von länglicher Gestalt. Als sie in *Beckwirth-square* den Boden berührte, sprützte sie rings umher ein schmelzendes Metall und verlöschte augenblicklich. Ihre Gestalt und Gröfse war die einer Lampenglocke, und das Herumsprützen bei dem Aufstofsen gab ihr das Ansehen einer Quecksilberkugel gleicher Gröfse. Einige Minuten nach dieser Erscheinung sank das dumpfe Geräusch des Windes zu einem majestätischen Gemurmel herab, und die Blitze, welche seit Mitternacht im Zickzack geleuchtet hatten, erschienen nun eine halbe Stunde lang mit neuer und erstaunlicher Thätigkeit zwischen den Wolken und der Erde. Die grofse Dunstmasse schien die Häuser zu berühren und sendete Flammen niederwärts, die schnell wieder aufwärts von der Erde zurückschlugen."

„Augenblicklich nachher brach der Orcan von Westen wieder herein mit unbeschreiblicher Gewalt, tausend Trümmer als Wurfgeschosse vor sich hertreibend. Die festesten Gebäude erbebten in ihren Grundmauern, ja die

Digitized by Google

Erde selbst zitterte, als der Zerstörer über sie hinweg schritt. Kein Donner war zu hören, denn das gräfslich Geheul des Windes, das Brausen des Oceans, dessen mächtige Wellen alles zu zerstören drohten, was die anderen Elemente etwa verschonen möchten, das Gerasse der Ziegeln, das Zusammenstürzen der Dächer und Mauern und die Vereinigung von tausend anderen Tönen, bildete ein Entsetzen erregendes Geräusch. Wer fern war von dieser Schreckensscene kann keine Vorstellung haben von den Empfindungen, die sie erregte."

„Nach fünf Uhr liefs der Sturm einige Augenblicke nach, und da hörte man deutlich das Fallen der Ziegeln und Bausteine, welche durch den letzten Windstofs wahrscheinlich bis zu bedeutenden Höhen waren fortgerissen worden. Um 6 Uhr war der Wind S., um 7 SO. um 9 schönes Wetter."

„Sobald als die Dämmerung die Gegenstände sichtbar machte, ging der Berichterstatter auf den Kay. Der Regen schlug so heftig herab, dafs er die Haut verletzte und so dicht, dafs man nur bis zur Spitze des Dammes sehen konnte. Der Anblick war über alle Beschreibung erhaben. Die Wogen rollten so gigantisch herbei, als böten sie jeder Zerstörung Trotz, so wie sie aber an der Werfte sich brachen, verloren sie sich unter den Trümmern jeglicher Art. Balken, Schiffstaue, Tonnen, Kaufmannsgüter, bildeten eine zusammenhängende undulirende Masse. Nur zwei Schiffe waren aufrecht, viele umgekehrt oder lagen auf der Leeseite in seichtem Wasser."

„Vom Thurme der Kathedrale zeigte sich ein Bild allgemeiner Zerstörung; der Anblick der Gegend war der einer Wüste, nirgends eine Spur von Vegetation, einige Flecken welken Grüns ausgenommen. Der Boden sah aus, als wenn Feuer durch das Land gegangen wäre, welches alles versengt und verbrannt hätte. Einige wenige stehengebliebene Bäume, ihrer Blätter und Zweige beraubt, gewährten einen kalten, winterlichen Anblick,

und die zahlreichen Landsitze in der Umgebung von *Bridgetown*, früher von dichten Gebüschen beschattet, lagen nun frei in Trümmern. Aus der Richtung, in welcher die Cocosnufsbäume umgestürzt lagen, erkannte man, dafs die ersten durch einen NNO., die gröfsere Anzahl durch einen NW. entwurzelt worden waren."

So weit der Bericht von Barbados. Fügen wir noch hinzu, dafs, als der Sturm am heftigsten wüthete, die elektrische Spannung der Atmosphäre so grofs wurde, dafs im Garten von Coddrington-College aus einem Neger elektrische Funken herausprangen, so wird man vielleicht mit Colonel Reid annehmen können, dafs der Grund, warum auf St. Vincent ein grofser Theil der Waldbäume ausgingen, ohne umgeweht zu seyn, in diesem Uebermaafse frei werdender Elektricität zu suchen. Ein diesem Sturme, wie mehrere andere begleitendes Phänomen, war aufserdem salziger Regen. An der Nordspitze von Barbados brachen sich nämlich die Wogen fortwährend über eine Klippe von mehr als 70 Fufs Höhe. Dieses Meerwasser wurde vom Wind meilenweit ins Land geführt, so dafs in den Weihern des Major Leacock alle Süfswasserfische starben, und in *Bright Hall*, 2 Meilen SSO. von jener Spitze, das Wasser noch mehrere Tage nach dem Sturme salzig schmeckte.

Wir wenden uns nun zu den Stürmen bei ihrem Eintritt in die gemäfsigte Zone.

Die Veränderung der Richtung des Sturmes bei dem Ueberschreiten der äufseren Passatgränze aus einer südöstlichen in eine südwestliche, haben wir dadurch erklärt, dafs wir annahmen, der Sturm treffe hier eben so südwestliche Winde, als in der heifsen Zone nordöstliche ihm hemmend entgegenwirkten. Die Windesrichtung der gemäfsigten Zone ist aber keine beständige, sondern eine veränderliche. Erscheinungen, wie die dort beobachteten, werden daher nur eintreten können, wenn wirklich vor dem Eintritte des Sturms in die gemäfsigte Zone

in derselben südwestliche Winde vorherrschten. Barometrische, mit Stürmen verbundene Minima werden daher nur beobachtet werden, wenn jene Bedingung erfüllt ist. Dieſs war in hohem Grade bei dem oben beobachteten Minimum am 24. December 1821 der Fall; denn im November und December war in *Penzance, London, Bushey Heath, Cambridge, New Matton, Lancaster, Manchester, Paris, Brest, Danzig, Königsberg* u. s. w. die mittlere Windesrichtung Südwest, und nach *Biblioth. univ.* 19. 29, herrschte in der mittleren Gegend des westlichen Europas überall ein mehr oder weniger stürmischer Südwest.

Es sind früher die Gründe angegeben worden, warum mit dem Umändern der Richtung des Sturmes der Wirbel sich plötzlich erweitert und nun an Intensität abnimmt. Umgekehrt wird man einsehen, dafs diese sich wiederum steigert, wenn durch irgend eine Ursache kleinere Wirbel sich aus den gröfseren entwickeln. Diese Bedingungen waren bei dem Minimum am 21. December im mittelländischen Meere vorhanden, wo die fortschreitende Luftmasse, an den spanischen Gebirgen und den Seealpen aufgehalten, um diese Punkte als neue Centra in heftigere Bewegnng sich setzte. Daraus erklärt sich, dafs hier, wie in der Nähe des Centrums, der Sturm besonders heftig war. Daher schreibt man vom 26. December aus Brest: seit 14 Tagen leben wir mitten in den Stürmen, die nicht aufgehört haben mit einer Wuth ohne Gleichen zu brüllen. In London war seit 1809 die gröfste Ueberschwemmung. In *Portsmouth* war ein Windstofs aus SSO., wie man seit lange ihn nicht erlebt hatte. Das Meer erhob sich dabei zu einer enormen Höhe. Aber eben so verderblich wüthete er im mittelländischen Meere. Von *Livorno* bis *Barcellona* richtete er furchtbaren Schaden an. Am Südabhange der Alpen fielen ungeheure Regenmassen, welche *Venedig, Genua* und *Nizza* überschwemmten. In Appenzell stürmte es, wie Keiner es sich

sich erinnerte gesehen zu haben, und besonders heftig wüthete dieser Sturm in den Thälern, da die Gebirge den andringenden Luftstrom so aufhielten, dafs an ihrem Südabhange das Barometer plötzlich viel höher stand als auf ihrer Nordseite.

Barometrische Minima der gemäfsigten Zone, als Folge solcher in dieselbe eindringender Wirbelstürme unterscheiden sich daher von denen der heifsen Zone einerseits durch die Richtung, in welcher sie fortschreiten, andererseits durch ihre grofse Verbreitung. Bei dem Minimum vom 2. August 1837 beträgt der Unterschied des barometrischen Druckes zwischen *St. Thomas* und *Portorico* auf eine Entfernung von kaum 20 Meilen 15 Linien, bei dem am 24. December 1821 von *Brest* bis *Bergen* nur 12 Linien bei gleicher Gröfse des absoluten Minimums. Am 21. Mai 1823 fiel das Barometer an der *Hidgelee-Küste* am Bord des Herzog von York unter 298‴ von 325‴ von Morgens 8 bis 11 Uhr, also in drei Stunden 27‴ nach den Angaben des Barometers und Sympiezometers, indem in beiden Instrumenten die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang in der bei dieser Stelle anfangenden Fassung verschwand, während gleichzeitig in *Calcutta* das Fallen nur 8 Linien betrug. In der tropischen Zone ist daher das Fallen des Barometers vor dem Minimum, und das Steigen nach demselben viel schneller als in der gemäfsigten Zone.

Betrachtet man aber die Gesammtverminderung des Druckes, so ist diese in dieser Zone viel bedeutender als in der tropischen. Man kann jene einem weiten Thalkessel vergleichen mit sanft abfallenden Seiten, diese einem tiefen Schlunde mit steilen Wänden. Es mufs daher zu den Ursachen, welche in der tropischen Zone den atmosphärischen Druck vermindern, in der gemäfsigten noch eine neue hinzukommen. Diese ist die hohe Temperatur, welche die rasch in höhere Breiten dringende Luft in diese mitbringt. Sie war bei dem Mini-

mum am 24. December höchst bedeutend. In *Tolmezzo* stieg das Thermometer auf 25° R. im Schatten, in *Genf* stieg es in der Nacht vom 24. zum 25. rasch 5 Grade, und stand am höchsten, +12°,5, am 25. Morgens 1½ Uhr. Eben so zeigte sich in *Boulogne*, *Paris*, *Hamburg* eine ungewöhnliche Wärme. Aber es ist klar, dafs wenn über Europa ein so warmer Luftstrom dem Pole zufliefst, irgend wo anders die verdrängte kalte Luft nach Süden strömen wird, und nach der Drehung des Wirbels ist diefs für Amerika vorauszusetzen. So zeigt es denn auch die Erscheinung; denn am 24. December steht in *Salem* in Massachusets, in der Breite von *Rom*, das Thermometer —10,2 und einige Tage später —14,2, und alle Nachrichten aus Amerika sprechen von einer ungewöhnlichen Kälte.

Aber nicht blofs den Wintermonaten sind solche Erscheinungen eigenthümlich. Dem Sturme, welcher am zweiten August *St. Thomas* und *Portorico* verwüstete, folgten in der Mitte August und am 21. noch zwei sehr heftige Stürme, welche in Reid's Werk ausführlich erörtert sind. Während dieser Zeit zeigte sich in Europa eine ungewöhnliche, von den heftigsten Gewittern und Wolkenbrüchen begleitete Hitze, in *Messina* vom 10. bis 20. August +30, in *Neapel* zwischen 28° und 30°, in *Rom* am 12. +30°, während im *Rothen* und *Emmethal* die durch Wolkenbrüche angeschwollenen Wässer Felsblöcke von 60 Centner Gewicht mit fortführten. In *Schlesien* und der *Mark* war die Hitze drückend. Aber in *Gallizien* und *Preufsen* folgte dieser ungewöhnlichen Hitze gegen das Ende des Monats eine auffallende Kälte. Diese zeigte sich aber in Amerika schon zur Zeit der hohen Wärme in Europa. Denn in *Rochester*, im Staate New York, erlebte man am 4. August die ungewöhnliche Erscheinung eines Nachtfrostes.

Erkennen wir in diesen Witterungserscheinungen der gemäfsigten Zone den deutlichen Einflufs jener un-

gewöhnlich rasch auf einander folgenden Aufregungen der tropischen Atmosphäre, so werden wir auch unmittelbar einsehen, warum Abweichungen von den aus dem Drehungsgesetz folgenden Aenderungen der Windesrichtung im Sinne S. W. N. O. ein sicheres Anzeichen sehr unbeständigen Wetters sind, eine Bemerkung, die sich in fast allen Beobachtungen Derer findet, welche den Zusammenhang der Windesrichtung mit den begleitenden Witterungserscheinungen zum Gegenstand einer näheren Prüfung gemacht haben. Bei einem Wirbel ist nämlich auf der Nordwestseite desselben die Drehung der Windfahne NW. W. SW., im gewöhnlichen Verlauf des Drehungsgesetzes hingegen SW. W. NW., also gerade entgegengesetzt.

Die Rotation der Erde hat daher drei ganz verschiedene Erscheinungen zur Folge: 1) die constante Richtung der Passate und der regelmäfsige jährliche Wechsel der Moussons, 2) die regelmäfsige Aenderung der Windesrichtung mit der Sonne in beiden Hemisphären, 3) die Wirbelbewegung der Stürme in einem bestimmten Sinne. So wie aber diese anscheinend von einander durchaus unabhängigen Erscheinungen in der Drehung der Erde einen gemeinsamen Erklärungsgrund finden, so kann man sie umgekehrt als entschiedene empirische Beweise der Axendrehung der Erde ansprechen.

Der Verlauf der bisher betrachteten Erscheinungen wird sich mannigfach verwickeln, wenn der fortschreitende Sturm mit einem anderen Winde zusammentrifft, oder nach einander Luftströmungen verschiedener Richtung aus der Stelle zu drängen hat. Ich habe einen solchen Fall, wo ein Nordwind dem Südweststrom gerade entgegenweht, und beide zwischen sich eine Windstille erzeugen, welche in gar keinem Verhältnifs zu der Veränderung des atmosphärischen Druckes zu stehen scheint, bei Betrachtung des Minimums vom 2. und 3. Februar 1823 ausführlich erörtert (diese Annal. Bd. XIII

Digitized by Google

S. 606). Das Minimum wird durch den in der Mitte eindringenden Strom in zwei Theile getheilt, so dafs zwei Stellen des geringsten Drucks sich finden. Das Verständnifs solcher Erscheinungen ist dann nur möglich, wenn Beobachtungen aus einem sehr grofsen Beobachtungsterrain der Vergleichung unterworfen werden können. Da das seit der Zeit vervollständigte Beobachtungsmaterial die dort geltend gemachten Ansichten aber bestätigt hat, so verweise ich darauf. Dieser Fall bildet den Uebergang zur Erörterung der Erscheinungen, welche nach einer so gewaltsamen Aufregung der Atmosphäre auftreten, wenn das durch den Sturm gewaltsam gestörte Gleichgewicht sich, nachdem die störende Ursache zu wirken aufgehört hat, wieder herstellt. Das sind secundäre Wirkungen, welche mit den primären nicht zu verwechseln sind. Häufig entsteht nämlich nördlich von dem Minimum ein ungewöhnlich hoher Barometerstand mit strenger Kälte, und an der Berührungsgränze der warmen und kalten Luft mächtige Schneefälle, welche nicht bis in die Mitte der aufgestauten kalten Luft eindringen, sondern sie als Saum umgeben. So lange das Minimum noch die kalte Luft zurückschiebt und aufstaut, rücken Schneefälle, denen Thauwetter folgt, von Süden nach Norden, so wie aber der kältere Strom unten eindringt, folgt neue Kälte von NO. nach Südwest dem Schnee unmittelbar nach. Die letzte Abgleichung mag ein mehr oder minder centripetales Zuströmen seyn.

Für die Seefahrer ergeben sich folgende practische Regeln, um so viel als möglich dem Bereich eines sie treffenden Wirbelsturmes zu entgehen.

1) In der nördlichen gemäfsigten Zone:

Setzt der Wind als Südost ein und dreht sich durch Süd nach West, so mufs das Schiff nach SO. steuern, setzt er hingegen als NO. ein und geht durch N. nach NW., so mufs es nach NW. steuern. Im ersten Falle befindet es sich nämlich auf der

Südostseite des Sturmes, im letzten in der Nordwesthälfte.

2) Im nördlichen Theile der heifsen Zone:
Setzt der Wind als NO. ein und dreht sich durch O. nach Südost, so mufs das Schiff nach NO. steuern, setzt er hingegen als NW. ein und dreht sich durch West nach SW., so mufs es nach SW. steuern. Im ersteren Falle befindet sich nämlich das Schiff auf der Nordostseite, im letzteren auf der Südwestseite des Sturmes.

3) Im südlichen Theile der heifsen Zone:
Setzt der Wind als Südost ein und dreht sich durch Süd nach Südwest, so mufs das Schiff nach Nordwest steuern, setzt er hingegen als Ost ein und dreht sich durch N. nach NW., so mufs es nach Südost steuern. Im ersteren Falle befindet sich nämlich das Schiff auf der Nordwestseite, im letzteren auf der Südostseite des Sturmes.

4) In der südlichen gemäfsigten Zone:
Setzt der Sturm ein als Nordost und dreht sich durch N. nach Nordwest, so mufs das Schiff nach Nordost steuern, setzt er hingegen ein als Südost und dreht sich durch Süd nach SW., so mufs es nach Südwest steuern. Im ersteren Falle nämlich ist das Schiff auf der Nordostseite, im letzteren auf der Südwestseite des Sturmes.

Hat unsere Untersuchung uns bei den Stürmen der gemäfsigten Zone auf die Orcane der tropischen Zone als Entstehungsursache hingewiesen, so soll damit nicht gesagt seyn, dafs nicht auch primäre Gründe ihrer Entstehung in dieser vorhanden seyn können. Die furchtbaren Stürme des schwarzen Meeres und der östlichen Theile des mittelländischen, welche den Anfang der Regenzeit in jenen Gegenden zu bezeichnen pflegen, und welche man daher ebenfalls Temporales nennen könnte, scheinen localen Bedingungen ihre bedeutende Intensität zu verdan-

Digitized by Google

ken. Aber unbegreiflicherweise entbehrt man von jenen viel beschifften Gewässern alle nähere Nachricht über die Richtung, in welcher sie fortschreiten, und den Sinn, in welchem sie die Windfahne drehen. Auch ist dazu wenig Aussicht vorhanden, seitdem die Zeitungen, statt über Naturerscheinungen einfach zu berichten, unter dem Titel »wissenschaftliche Nachrichten« allen theoretischen Träumereien ihre Spalten öffnen.

Wir beschliefsen unsere Darstellung mit der Beschreibung des Sturmes vom 10. October 1780, der in sich alle Schrecken dieser grofsartigen Naturerscheinungen vereinigt zu haben scheint, und von dem wir deswegen so detaillirte Nachrichten besitzen, weil er die Flotte des Admirals Rodney an den Westindischen Inseln traf, welche schon durch den Orcan, der sieben Tage früher *Savanna la Mar* auf der Westküste von *Jamaika* zerstörte, bedeutend gelitten hatte. Denn der Scarborough, Barbados, Victor und Phönix, die vorher in der *Mondego-Bay* lagen, gingen schon damals unter, und die Princefs Royal, welche mit dem Henry und Austin Hall in *Savanna la Mar* von den Ankern gerissen und in die Moräste getrieben worden, wurden so hoch auf das feste Land gehoben, dafs sie den überlebenden Eiwohnern zur Wohnung dienten.

Die Breite des Sturmes vom 10. October war gleich anfangs so grofs, dafs er die äufsersten Gränzen der kleinen Antillen, nämlich *Trinidad* und *Antigua* gleichzeitig umfafste, während sein Centrum über *Barbados* am 10. nach *St. Lucia* fortrückte, wo Admiral Hotham mit dem Vengeance, Montagu, Egmont, Ajax, der Alcmene und Amazone lag. Darauf traf er an der Südküste von *Martinique* den französischen Convoi, der unter der Führung der Fregatten Ceres und la Constante aus 50 Kaufmanns- und Transportschiffen mit 5000 Mann Truppen am Bord bestand. Nur sechs oder sieben Schiffe retteten sich hier. *Les batimens du convoi disparurent* heifst es ziemlich lakonisch in dem Berichte des

Digitized by Google

Intendanten von Martinique. Von hier ging das Centrum des Orcans über *Portorico*, wo der Deal Castle scheiterte, nach der Insel *Mona*, und traf hier am 15. Morgens den englischen Convoy unter dem Ulysses und der Pomona, der davon hart mitgenommen wurde. Darauf rückte es nach den *Silver Keys*, wo der Stirling Castle unterging. An welcher Stelle der von *St. Lucia* nach *Jamaica* segelnde Thunderer, auf welchem der Commodore Walsingham seine Flagge aufgezogen hatte, verloren gegangen, ist nie ermittelt worden. Nun wendete er sich unter 26 Grad Breite nach NO., und traf hier die durch den Savanna la Mar-Orcan entmasteten Schiffe des Geschwaders unter Admiral Rowley, bestehend aus dem Trident, Ruby, Bristol, Hector und Grafton, die unglücklicherweise gerade von der Westseite des Sturmes in seine Mitte hineinsteuerten. Hierauf wandte er sich nach den *Bermudas*, in seiner gröfsten Breite wohl beide Küsten des atlantischen Oceans umfassend, und holte hier den von dem ersten Sturm unbrauchbar gewordenen Berwick auf seinen Rückweg nach England ein. Von dem Zustand der Schiffe giebt eine in Reid's Werk befindliche Skizze des Egmont von einem Officier desselben ein lebhaftes Bild. Aber nicht minder verderblich wüthete er auf den Inseln selbst. In *Martinique* kamen 9000 Menschen um, 1000 allein in St. Pierre, wo kein Haus stehen blieb, da das Meer 25 Fufs hoch anschwoll und 150 Häuser am Ufer in einem Augenblick verschwanden. Im *Fort Royal* wurde die Kathedrale, 7 Kirchen und 1400 Häuser umgestürzt, und unter den Ruinen des Hospitals 1600 Kranke und Verwundete begraben, so dafs nur wenige sich retteten. In *Domenica* wurden fast alle am Ufer stehende Häuser fortgerissen, die Königliche Bäckerei, die Magazine und ein Theil der Kasernen zerstört. In *St. Eustach* wurden 7 Schiffe an den Felsen von North Point zerschellt, und von 19 vom Anker gerissenen Schiffen kehrte

nur eins zurück. In *St. Lucia*, wo 6000 Menschen ihren Tod fanden, wurden die festesten Gebäude bis in ihre Fundamente zerstört, Kanonen mehr als hundert Fuſs weit fortgerissen, Menschen und Thiere vom Boden aufgehoben und mehrere Yards weit geschleudert. Die See schwoll so hoch an, daſs sie das Fort zerstörte und ein Schiff gegen das Seehospital schleuderte, welches dadurch zertrümmert wurde. Die Corallendecke des Meerbodens wurde zerrissen, und Stücke davon so in die Höhe geworfen, daſs sie nachher noch über dem Wasser sichtbar blieben, der Hafen selbst 6 Fuſs, an andern Stellen noch mehr ausgetieft. Von 600 Häusern in Kingstown auf St. Vincent blieben 14 stehen; die französische Fregatte Juno scheiterte hier. »Unmöglich ist die gräſsliche Scene zu schildern, welche *Barbados* darbietet, sagt Sir George Rodney in seinem amtlichen Bericht. Nur meine eigene Anschauung hat mich von der Möglichkeit überzeugen können, daſs der Wind eine so gänzliche Zerstörung einer so blühenden Insel hervorbringen kann. Ich bin fest überzeugt, daſs die Heftigkeit des Sturms die Einwohner verhindert hat, das Erdbeben zu fühlen, welches ohne Zweifel den Sturm begleitet hat; denn nur ein Erdbeben vermag die massivesten Gebäude bis in ihre Grundfesten zu zerstören. So vollständig ist die Verwüstung, daſs keine Kirche, kein Haus ihr entgangen ist.«

Auf den *Leeward-Inseln* zog sich die Familie des Gouverneurs, als der Sturm immer heftiger wurde, in die Mitte des Hauses zurück, welches wegen seiner drei Fuſs dicken Mauern Sicherheit zu versprechen schien. Aber um halb elf brach der Wind durch, man floh in den Keller, aber hier stieg das eindringende Wasser vier Fuſs. Man floh nun nach der Batterie und suchte unter den Kanonen Schutz, aber einige Zwölfpfünder wurden 420 Fuſs weit fortgeführt. Als der Tag anbrach,

Digitized by Google

hatte sich die Gegend in eine vollkommene Winterlandschaft verwandelt, kein Blatt, kein Ast an den Bäumen.

Solcher Aufregung der Elemente gegenüber verstummt der Kampf der Menschen. Als die Laured und Andromeda bei Martinique scheiterten, schickte der Marquis von Bouillé die 25 Engländer, welche dem Tode entronnen waren, dem englischen Gouverneur von St. Lucia mit dem Bemerken, er könne sie nicht als Gefangene zurückhalten, da sie durch eine Katastrophe es geworden, welche alle mit gemeinsamen Unglück betroffen.

II. *Ueber Höhe, Geschwindigkeit und Richtung der Wolken; von Hrn. Pouillet.*

(*Compt. rend. T. XI p.* 717.)

Zur Bestimmung der Höhe der Wolken hat man sehr verschiedene Methoden angewandt.

Jacob Bernoulli [1]) machte den Vorschlag, nach Untergang der Sonne zugleich zu beobachten: das Azimut einer Wolke, ihre Höhe und den Zeitpunkt, wo sie aufhört, die directen Sonnenstrahlen, die ihr einen eigenthümlichen Glanz verleihen, zu empfangen. Mit diesen Datis hat man nichts zu lösen als Dreiecke, deren bekannte Seite der Erdbogen ist, begriffen zwischen dem Ort der Beobachtung und dem Tangentialpunkt der letzten erleuchtenden Strahlen. Diefs Verfahren ist nur in ziemlich seltenen Fällen einiger Genauigkeit fähig; es hat indefs den grofsen Vorzug, auf dem Meere ausführbar zu seyn, und die Officiere der Fregatte Venus haben neuerlich sehr glückliche Anwendungen von demselben gemacht [2]).

1) *Acta Eruditorum* 1688.
2) Annal. Bd. LI S. 175.

Lambert [1]) gab zwei Methoden an, und unterwarf sie einigen Versuchen. Die eine, nur für Gewitterwolken geeignet, besteht darin, dafs man den Punkt, von dem der Blitz ausfährt, aufzeichnet, die Winkelhöhe mifst, und die Zeit zwischen dem Erscheinen des Lichts und der Wahrnehmung des Donners zählt. Nach der anderen, die allgemeiner ist, bestimmt man zuvörderst die wirkliche Geschwindigkeit einer Wolke, wie es einige Jahre früher Brice [2]) gethan, durch den Raum, den ihr Schatten auf der Erde in einer gegebenen Zeit durchläuft, und beobachtet darauf ihre Winkelgeschwindigkeit und ihre Höhe über dem Horizont.

Die erste dieser Methoden scheint mir nichts Anderes zu geben als die kürzeste Entfernung zwischen dem Beobachter und der Bahn des Blitzes. Man würde sich vielleicht sehr irren, wenn man daraus einen Schlufs auf die Höhe und selbst auf das Maximum oder Minimum der Entfernung einer Gewitterwolke ziehen wollte.

Gesetzt nämlich, es sey möglich, den Punkt der Wolke, von dem der Blitz auszufahren scheint, zu erkennen und seine Höhe über dem Horizont zu nehmen, so wird eine erste Möglichkeit zum Fehler darin liegen können, dafs man durch Wirkung der Perspective den Blitz von einem gewissen Punkt ausgehen sieht, während er in Wirklichkeit von einem anderen sehr entfernten ausfährt. Allein diefs ist der geringste Uebelstand. Denn dieser Punkt, dessen Winkelhöhe man nimmt und dem man das zuerst wahrgenommene Geräusch zuschreibt, liegt wahrscheinlich sehr weit von dem, welcher wirklich diefs Geräusch zum Beobachter sendet. Mithin sind im Allgemeinen die Data, welche zur Bestimmung der Höhe dienen, viel zu unsicher, als dafs man auf eine genügende Annäherung rechnen könnte. Nicht besser würde man

1) *Mém. de l'acad. de Berlin* 1775.

2) *Philosoph. Transact. f.* 1766.

fahren, wenn man, die Höhe bei Seite lassend, blofs die Gränzen der Entfernung suchen wollte. Angenommen z. B. es verflieſse zwischen dem Blitz und dem ersten Laut des Donners eine Secunde; dieſs ist ein unwiderleglicher Beweis, daſs der Beobachter vom nächsten Punkt der Bahn des Blitzes 340 Meter oder nahe so viel entfernt ist; allein man darf daraus nicht schlieſsen, daſs eine oder die andere Gewitterwolke sich in dieser Entfernung von ihm befinde; denn vermöge der gröſseren Feuchtigkeit, die insgemein in den unteren Luftschichten herrscht, oder aus anderen Ursachen wäre es möglich, daſs der Blitz statt einer fast geraden Linie zu folgen, eine beträchtliche Biegung gegen die Erde machte. Die Folgerung könnte sich nur der Wahrheit nähern, wenn man annähme, der Beobachter und die beiden Enden des Blitzes lägen beinahe in gerader Linie. Daraus z. B., daſs man zwischen Blitz und Donner wenigstens eine halbe Secunde und höchstens zwanzig Secunden zählt, kann man, wenn das Gewitter im Zenith steht, nicht mit Sicherheit schlieſsen, daſs die Gewitterwolken zuweilen bis 170 Meter herabsinken und sich nie über 6800 Meter erheben.

Anlangend das zweite Verfahren des so erfindungsreichen Lambert, so kann es vortreffliche Resultate geben; nur ist zu bedauern, daſs sein Gebrauch auf gewisse Stunden des Tages beschränkt ist, besonders auf einen eigenthümlichen Zustand des Himmels, der seinen Vorzügen eine enge Gränze setzt. Zu gewissen Zeiten könnte man es zur See anwenden, wenn mehre einander begleitende Schiffe sich in Entfernungen befänden, die keine zu groſse Unsicherheit einschlössen.

Die Officiere der Fregatte *Venus* haben sich nicht auf die Bernoulli'sche Methode beschränkt, sondern auch eine andere angewandt, die Hr. Arago in seinem Bericht angegeben hat [1]). Diese besteht darin, daſs man

1) *Compt. rend. T. XI p.* 323.

hoch oben auf dem Maste eine durch den Vertical der Sonne gehende Wolke beobachtet, und darauf mifst die Höhe der Sonne, den Winkel zwischen der Wolke und ihrem Schatten, und die Höhe der Wolke, oder, was auf eins hinausläuft, die Depression des Schattens unter den wirklichen oder rationellen Horizont. In diesem Fall ist die Höhe des Mastes die Basis der zu lösenden Dreiecke, deren Elemente man besitzt. Diese Methode könnte, vielleicht mit gröfserer Genauigkeit, zu Lande wie zur See angewandt werden; allein sie wäre dann der vorherigen analog, und da sie überdiefs dieselben atmosphärischen Umstände erfordert, so bin ich zu glauben geneigt, dafs die Lambert'sche den Vorzug verdient.

Aufser diesen geometrischen Methoden giebt es noch andere, von denen man eine Idee geben kann, wenn man sagt, dafs sie darauf zurückkommen, einen Parallelismus oder eine Art von Nivellement zwischen den Wolken und Gegenständen von bekannter Höhe zu errichten. Erhebt man sich z. B. in einem Ballon und mifst die Verticalhöhe der Gondel mit einem Barometer, so hat man zugleich die Höhe der Wolken, welche man durchschneidet, und die der entfernteren Wolken, die fast in gleichem Niveau zu schweben scheinen. Eben so findet in Gebirgsgegenden ein Beobachter die Höhe der Wolken, wenn er sie horizontal auf einen der Berggipfel projicirt, deren Höhe er kennt.

Die mittelst dieser verschiedenen Methoden erlangten Resultate haben unzweifelhaft Interesse für die Wissenschaft; allein man kann sich nicht verhehlen, dafs die merkwürdigste Folgerung, zu welcher sie führen, statt neue Gesichtspunkte darzubieten, darauf hinauszulaufen scheint, dasjenige durch die Erfahrung zu bestätigen, was durch Schlufsfolgerung und die einfachsten meteorologischen Betrachtungen angezeigt war. In der That, aus den beiden Thatsachen: 1) dafs zwischen den gewöhn-

lichen Wolken und den Nebeln dicht am Boden, im Grunde der Thäler, auf Ebenen und Abhängen kein wesentlicher Unterschied herrscht, und 2) dafs die Wolken sich noch weit über die höchsten Gipfel der höchsten Berge erheben, — ward man zu dem Schlusse geführt, dafs die Wolken, wenigstens vorübergehend, alle möglichen Höhen einnehmen können, von den untersten Luftschichten an bis zu den sehr kalten und lockeren, die sich in 8- bis 10tausend Meter über dem Meere befinden. Dieser Schlufs, obgleich sehr natürlich, bedurfte positiver Beweise, und diese Beweise lassen gegenwärtig, Dank der Anwendung, die man von den vorstehenden Methoden gemacht hat, wenig zu wünschen übrig. So haben die HH. Gay-Lussac und Biot bei ihrer Luftreise die Wolken in 1200 Meter Höhe durchschnitten [1]). Wenige Tage darauf, bei einer zweiten Luftfahrt, sah Hr. Gay-Lussac sie in sehr grofser Entfernung über sich, als er selbst sich in mehr als 7000 Meter Höhe befand [2]). Auf der Spitze des Pic von Teneriffa gewahrte Hr. v. Humboldt eine mächtige Wolkenbank, anscheinend 1600 Meter über ihm. Lambert fand sie zu Berlin in 2500 Meter Höhe, Shukburgh, in den Alpen, bei 900 Meter, Legentil zu Pondichery bei 3000 Meter [3]); die Officiere der *Venus* fanden für die geringste Erhebung 900 Meter und für die gröfste 1400 Meter [4]). Endlich haben die zahlreichen Beobachtungen der HH. Peytier und Hossard in den Pyrenäen, mittelst Nivellement, der Pics gezeigt, dafs die

1) *Journ. de phys. T. XLIX p.* 314. (Gilb. Annalen, Bd. XX S. 1.)

2) *Journ. de phys. T. XLIX p.* 458. (Gilb. Annalen, Bd. XX S. 19.)

3) *Bibl. britann. T. XXI p.* 212.

4) *Compt. rend. T. XI p.* 325. (Annal. Bd. LI S. 175.)

Wolken, die inmitten dieser Berge schweben, alle Höhen zwischen 450 und 2500 Meter annehmen können [1]).

Es ist also gegenwärtig wohl erwiesen, wie ich so eben zeigte, dafs die Höhe der Wolken sehr verschieden ist, und von der Meeresfläche bis zu 8- oder 10tausend Meter gehen kann. Allein das ist auch fast Alles was wir in dieser Beziehung positives wissen. Die grofsen Fragen bleiben unentschieden oder sind kaum angetastet — Was ist für jede Breite und jede Jahreszeit die gröfste Höhe, in welcher sich die Wolken erhalten können? — In welchen Regionen der Atmosphäre bleiben sie für gewöhnlich schweben? — Welche Beziehungen finden sich zwischen den Höhen, die sie einnehmen, und ihren Eigenschaften, ihren Beschaffenheiten, ihren Dicken, dem Zustand des sie bildenden Wassers und der Masse, die sie in einem gegebenen Volum enthalten können? — Was für eine Richtung haben die sie fortreibenden Ströme? — Welche Geschwindigkeit besitzen sie, welche Dauer? — und was sind hiebei die Gränzen?

Alle diese Fragen sind fundamental, und dennoch sind unsere gegenwärtigen Beobachtungsmittel, irre ich mich nicht, ganz ungenügend zu deren Lösung. Man kann ohne Zweifel durch oftmalige Wiederholung derselben eine Menge nützlicher Resultate sammeln; allein es scheint mir wenig wahrscheinlich, dafs diese Resultate, wie sehr man sie auch häufen möge, uns je zu dem Kreise hinausführen, in welchen wir gegenwärtig eingeschlossen sind. Es scheint mir wenig wahrscheinlich, dafs man, wenn man sich, zur Messung der Wolkenhöhen, auf Methoden beschränkt, welche das Daseyn der Sonne und aufserdem noch das Beisammenseyn verschiedener, sehr zufälliger und sehr flüchtiger Umstände erfordern, jemals etwas tief eindringen werde in die so allgemeinen und verwickelten Fragen, welche die Grundlage der Meteorologie ausmachen.

1) *Compt. rend. T. IV p.* 25. (Annal. Bd. XXXIX S. 587.)

Diese, längst von mir gehegte Ansicht ward auf's Neue bestätigt durch die Arbeit, welcher ich mich für die dritte Auflage meines *Traité de physique* unterziehen mufste. Der Gegenstand ist mir überdiefs so wichtig erschienen, dafs ich, ungeachtet der grofsen Schwierigkeiten, die er darbietet, nicht angestanden habe, nachzusuchen, ob nicht einige neue Elemente einzuführen seyen. Nach einigen Proben verzweifelte ich, ich bekenne es, die bekannten Methoden in wesentlichen Dingen verbessern zu können, wenigstens ohne nicht auf deren hauptsächlichsten Vorzug zu verzichten, d. h. auf den Vorzug, nur einen einzigen Beobachter zu erfordern. Andere werden vielleicht glücklicher seyn; allein für jetzt sehe ich kein Mittel der Methode der gleichzeitigen Beobachtungen, die zwei Beobachter erfordern, zu entgehen. Nehmen wir also dieses Princip an und untersuchen, ob die anderweitigen Schwierigkeiten, die dabei entstehen, von der Art sind, dafs man sie nicht zu übersteigen vermöge. Wenn zwei Beobachter, an den beiden Enden einer Grundlinie von bekannter Länge stehend, in demselben Augenblick nach demselben Punkt einer Wolke visiren könnten, um deren Höhe über dem Horizont und deren Azimutalwinkel, d. h. den Winkel zwischen ihrer Verticalebene und der Grundlinie, zu bestimmen, so wäre nichts leichter, als daraus abzuleiten: den horizontalen Abstand derselben von jedem der Beobachter und die verticale Höhe über der Erdoberfläche. Wäre so die Entfernung der Wolke bekannt, so ergäbe sich die Geschwindigkeit des Windes, der sie fortführt, aus dem Winkel, der in gegebener Zeit durchlaufen wird, und, was die Richtung des Stromes beträfe, so hätte man sie durch zwei, nach einander an demselben Punkt gemachte Beobachtungen. So erhielte man ohne Mühe, und wie auf einmal, die Höhe der Wolke, die Geschwindigkeit und die Richtung des Windes, drei Elemente, die mir

zur Lösung der vorhin angedeuteten Probleme die wesentlichsten zu seyn scheinen.

Diefs Verfahren ist zu einfach, als dafs nicht bereits viele Meteorologen darauf verfallen seyn sollten allein es bietet auch sogleich eine so auffallende Schwierigkeit dar, dafs sie für unübersteigbar gehalten werden könnte. Wie können die beiden Beobachter sich verständigen, auf denselben Punkt zu visiren? Welches telegraphisches Hülfsmittel wäre zu benutzen, damit der eine Beobachter den andern wissen lassen könnte, was für einen Punkt er ausgewählt habe, um ihn in einem gegebenen Zeitpunkt zu beobachten? Darin liegt sicher eine so schwer zu erfüllende Bedingung, dafs sie an's Unmögliche zu streifen scheint.

Ich will indefs zwei von mir mit Sorgfalt beobachtete Thatsachen anführen, welche die besagte Schwierigkeit vermeiden oder vielmehr heben können.

Erstens. In der Regel ist es leicht sich in der Wolke und besonders an ihren Rändern einzelne Punkte zu merken, deren Gestalt und Ansehen nach Verlauf von einer oder zwei Minuten und oft noch weit länger erkennbar bleiben.

Zweitens. Wenn man sich an einer Wolke einen solchen Punkt gemerkt und wohl ausgewählt hat, kann man sich rasch um 1000 oder selbst 2000 Meter und mehr fortbewegen, ohne dafs dieser Punkt sein Ansehen so verändert, dafs man ihn nicht mit voller Sicherheit wieder erkennen könnte.

Diese zweite Thatsache, auf die ich früher nicht ganz so geachtet hatte, wie sie es verdient, überraschte mich besonders zu Anfange des vorigen Monats, als ich Gelegenheit hatte auf der Eisenbahn nach Orleans rasch zu reisen. Da man zwischen Paris und Corbeil sehr flache Gegenden durchfährt, so übersieht man einen grofsen Theil des Himmels, und man mag nach dem Zenit oder dem Horizont schauen, so ist es leicht die nämlichen

Punkte

Punkte im Auge zu behalten, während man 3 oder 4000 Meter zurücklegt, wozu in der Regel nur 3 bis 4 Minuten erforderlich sind. Alle, welche auf einer so raschen Fahrt mit dem Dampfwagen den Himmel über einem ausgedehnten Horizont betrachtet haben, werden ohne Zweifel dieselbe Bemerkung gemacht haben.

Diese beiden Umstände lassen nun das System der gleichzeitigen Beobachtungen folgendermafsen auf die Wolken anwenden.

An einem zweckmäfsigen Ort wählt man eine Grundlinie von z. B. 1000 Meter Länge; an jedem Ende derselben stellt man einen Theodolithen auf, dessen Höhen-Fernrohr (*Lunette verticale*) mit wohl nach der Axe gestellten Stiftchen (*pinnules*) versehen ist. Das Fernrohr selbst kann nicht zur Beobachtung der Wolken dienen, weil das Gesichtsfeld nicht grofs genug ist, und weil Unterschiede der Form und der Farbe, die für das bloſse Auge sehr deutlich sind, in dem Fernrohr verschwimmen. Nahe bei jedem Theodolith ist ein Chronometer, und um den Gebrauch zu erleichtern, werden beide Instrumente auf Stunde, Minute und Secunde eingestellt. Vor jeder Messung kommen beide Beobachter auf der Mitte der Grundlinie zusammen, um den Himmel zu studiren, die zu beobachtende Wolke auszuwählen, und an dieser Wolke den Punkt festzusetzen, der als Sehzeichen dienen soll. Dazu haben sie ein bewegliches Lineal, das an einem Ende mit einem Fadenkreuz und an dem andern mit einer Platte und kleinem Loch darin versehen ist. Sobald sie das Sehzeichen ausgewählt haben, auch über die Minute und Secunde, die als Zeitpunkt der Beobachtung dienen soll, übereingekommen sind, begiebt sich Jeder schnell zu seinem Theodolith, entweder zu Wagen oder anderswie, ohne dabei den gewählten Punkt der Wolke und seine etwaigen Veränderungen aus dem Auge zu verlieren. Sobald beide angelangt sind, beginnen sie die Beobachtung, und

Digitized by Google

stellen das Fernrohr nicht eher fest, als in dem verabredeten Zeitpunkt. Alsdann haben sie nur den Moment der Beobachtung, die Form der Wolke, den beobachteten Punkt, dessen Zenithdistanz und Azimuthwinkel aufzuzeichnen.

Aus diesen Datis ergeben sich mittelst der folgenden Formeln alle Elemente, um die es sich handelt.

Sey b die Länge der horizontal vorausgesetzten Basis; die beiden Gesichtsstrahlen bilden unter sich einen Winkel, dessen Scheitel der beobachtete Punkt der Wolke ist. Bezeichnen wir mit h die Höhe dieses Punkts über der Horizontalebene der Basis, mit d und d' die Entfernung desselben von den beiden Enden von b, welche den ersten und zweiten Standpunkt bilden, mit p und p' die Horizontalprojectionen von d und d', mit n den Winkel, den diese Linien unter sich bilden, mit m und z den am ersten Standpunkt beobachteten Winkel zwischen p und b, (den man am horizontalen Kreis des Theodolithen abliest), und die Zenithdistanz (die am Verticalkreis abgelesen wird), endlich mit m' und z' die analogen Winkel am zweiten Standpunkt.

Wie leicht zu ersehen, hat man nun die Relationen:

$$n = 180 - (m + m')$$

$$p = \frac{b \,.\, \sin m'}{\sin n} \; ; \; d = \frac{p}{\sin z} \; ; \; h = d \cos z$$

$$p' = \frac{b \,.\, \sin m}{\sin n} \; ; \; d' = \frac{p'}{\sin z} \; ; \; h = d' \cos z';$$

sie geben die horizontalen Entfernungen der Wolke an jedem Standpunkt, ihre wirklichen Entfernungen und ihre Höhe über der Horizontalebene der Basis. Die beiden Werthe von h müssen identisch seyn, und sich also gegenseitig bestätigen.

Sobald die Beobachtungen in einer kleinen Höhe über dem Horizont angestellt sind, trifft der von der Wolke auf die Horizontalebene der Basis gefällte Perpendikel nicht mehr zusammen mit der Verticale, und

die wahre Höhe h' der Wolke über der Erdoberfläche, die durch die Basis geht, wird alsdann gegeben durch die Formel:

$$h' = \frac{h + 2r \sin^2 \frac{1}{2} c}{\cos c},$$

worin r der Erdradius des Standpunkts und c der Erdbogen zwischen diesem Standpunkt und dem Punkt, dem die Wolke im Zenith steht.

Obwohl diese Methode keine aus der Wissenschaft entspringende Schwierigkeit darbietet, so schien es mir doch nöthig, dafs ich selbst eine Anwendung von ihr machte, um den erreichbaren Grad von Genauigkeit besser kennen zu lernen.

Zu dem Ende wählte ich auf der Strafse nach Garre eine Basis von 600 Meter. Der Ort, und besonders die Miethswagen, die ich zu meiner Verfügung hatte, erlaubten nicht, eine gröfsere Länge zu benutzen. Sechs Beobachtungen, die ich am 30. Oct. d. J. an zwei von verschiedenen Winden getriebenen Wolkenschichten anstellte, gaben mir für die senkrechte Höhe der unteren Wolken 7500 Meter, und für die der oberen 12000 Meter.

Ohne diese Bestimmungen für ganz streng zu halten, habe ich doch Ursache zu glauben, dafs sie sich nicht sehr von der Wahrheit entfernen, denn die drei Beobachtungen, die sich auf drei verschiedene Wolken der unteren Schicht beziehen, gaben mir 7221 Meter für die kleinste und 7704 für die gröfste Höhe, und ebenso die drei Beobachtungen an den drei Wolken aus der oberen Schicht als Extreme der Höhen 11300 und 12315 Meter.

Dieser einfache Versuch gab mir Vertrauen, dafs man, mit zweckmäfsigen Mitteln, die Höhe der Wolken auf diese Weise leicht bis auf ein Hundertel erhalten werde, was für diese Art von Beobachtungen ohne Zweifel ganz hinreichend seyn möchte.

Wohl zu merken läfst sich nicht immer im ersten Moment und auf den ersten Blick an einer Wolke, mag sie einen grofsen Theil des Himmels einnehmen oder klein und vereinzelt seyn, ein Stück auswählen, das leicht erkennbar ist und sein Ansehen behält. Es erfordert diefs ein gewisses Studium, welches indefs für Personen, die an Beobachtungen gewöhnt sind, keine Schwierigkeit hat. Sobald eine Wolke fast unbeweglich erscheint, sieht man an ihren Rändern einige Punkte sich abtrennen, andere sich abrunden und noch andere sich ziemlich unverändert erhalten. Offenbar giebt es äufsere und innere Kräfte, die unausgesetzt dahin trachten ihr eine neue Gestalt zu geben, bald eine mehr ausgebreitete, bald eine mehr verdichtete; allein selten machen sich die daraus hervorgehenden Bewegungen überall gleich gut bemerklich; mit einiger Achtsamkeit kann man jedoch fast immer diejenigen Randstücke unterscheiden, die, ohne Entstellung, mehr hervorspringen, und die, welche verschwinden oder ein ganz anderes Ansehen annehmen werden. Wird eine Wolke durch einen mehr oder weniger raschen Wind fortgeführt, so ändert sie insgemein auch rascher ihre Gestalt; allein selbst in diesem Fal gelingt es mit ziemlicher Sicherheit Umstände in der Form zu unterscheiden, welche von weniger vergänglicher Daue sind. Abgerechnet also ein nebliges Wetter oder ein gleichförmige Bedeckung des Himmels, wird es imme möglich seyn, ziemlich gute Beobachtungen zu mache und sie in bedeutende Entfernungen auszudehnen.

Durch Rechnung kann man sich leicht überzeuge dafs Wolken von nur 10000 Meter senkrechter Höh über der Erdfläche noch in 50 bis 60 Lieues Entfernun sichtbar sind, und sogar noch um mehre Grade über de Horizonte stehen; allein sie scheinen dann, ungeacht einer Geschwindigkeit von vielleicht 15 bis 20 Lieu in der Stunde, wie unbeweglich zu seyn, und ihre G staltveränderungen geschehen mit grofser Langsamke

Wenn man sie aus so grofser Entfernung beobachtet, verschwinden begreiflich alle kleinen Ungleichheiten, weil die hervorspringenden Stücke eine wirkliche Gröfse von 300 Meter haben müssen, wenn sie einen Gesichtswinkel von 5 Minuten bespannen sollen. Da also die scheinbare Geschwindigkeit der Bewegungen und der Gestaltveränderungen im umgekehrten Verhältnifs der Entfernung stehen, so ist die Beobachtung der dem Horizont berührenden Wolken nicht weniger leicht als die der im Zenith stehenden; nur mufs die Gröfse der Standlinie der Entfernung angemessen seyn.

Könnte man die Beobachtungen auf einer Standlinie anstellen, die sich für Wolken am Horizont auf drei bis vier Lieues ausdehnen, und für Wolken von 30 bis 40 Grad Zenithdistanz auf eine halbe Lieue beschränken liefse, so würde man also den Vortheil haben, gleichzeitig eine Kreisfläche des Himmelsgewölbes von über 60 Lieues Halbmesser erforschen zu können. Diese neue Weise, die Höhe der Wolken, ihr verschiedenartiges Ansehen, ihre Schichtenlagen, ihre wirklichen Richtungen und wahren Geschwindigkeiten auf einem so grofsen Horizont zu studiren, würde ohne Zweifel in wenig Jahren viele neue Resultate liefern, und vielleicht die Elemente, die uns zur Aufstellung allgemeinerer Gesetze dieser Erscheinungen noch fehlen.

Die beiden grofsen Schwierigkeiten bei diesen Untersuchungen liegen die eine in der Wahl des Beobachtungsorts, die andere in der Fortschaffung der Beobachter. Es ist wesentlich einen Raum zu haben, der eine ungehinderte Aussicht in die Ferne verstattet, weil man sonst die zu beobachtende Wolke, und besonders den als Sehzeichen dienenden Punkt leicht auf einige Secunden aus dem Auge verlieren könnte. Was die Geschwindigkeit betrifft, mit der die halbe Länge der Standlinie durchlaufen werden mufs, so ist sonder Zweifel für Standlinien von geringer Länge die von vier Lieues in der

Stunde hinreichend; allein um ganz nach Belieben zu expe rimentiren, bedarf es der Vortheile, welche Eisenbahne und Dampfwagen der Wissenschaft darbieten; jetzt, w die Beqbachter 1000 Met. in der Minute mit solcher Leich tigkeit durchlaufen können, werden alle erwähnten Aufga ben, die so lange als unlöslich betrachtet werden, die ein fachsten in der Meteorologie. Schon isolirte Beobachtun gen an einem einzigen Orte werden interessante Anga ben liefern, weil man daraus positive Erscheinungen ab leiten könnte, nicht nur über die Richtung, Erstreckung Gränze und Dauer der Luftströme, sondern wahrschein lich auch über deren Beziehung zu den Bewegungen des Barometers, den Temperaturveränderungen, den Regen mengen und anderen zufälligen Erscheinungen, welche auf die Beschaffenheit des Klimas einwirken. Alle diese Folgerungen würden indefs beschränkt seyn, gleichsam örtlich, wie die Beobachtungen selbst; sollen sie den Charakter der Allgemeinheit annehmen, in wirksamer Weise zu den Fortschritten der Wissenschaft beitragen, so mufs das erwähnte Beobachtungssystem gleichzeitig in verschiedenen Gegenden ausgeübt werden. Man begreift, wie wichtig es wäre, wenn man die Resultate von Beob achtungen aus dem mittäglichen Frankreich, aus der Ge gend von Paris, aus Belgien, England, Deutschland und Rufsland unter diesem Gesichtspunkt mit einander ver gleichen und erörtern könnte.

Könnte man in einem so beträchtlichen Theil der nördlichen Halbkugel die Erscheinungen verfolgen und mit einer gewissen Strenge messen, so würde man ohne Zweifel unter diesen so verwickelten Vorgängen die wah ren und bisher unbekannten Ursachen auffinden, die sich mit der Bewegnng der Erde und der Wirkung der Wärme combiniren, um die Masse der Atmosphäre in einer fast immerwährenden Aufregung zu erhalten.

Man mufs indefs zugeben, dafs die von mir vorge schlagene Methode, ungeachtet ihrer wissenschaftlichen

Einfachheit, zu ihrer Ausübung verschiedenartige Bedingungen erfordert, die verhindern, dafs sie je auf eine grofse Zahl von Punkten ausgedehnt werden kann. Ich verhehle in dieser Beziehung keinen der sehr gegründeten Einwürfe, die man gegen sie erheben könnte; allein die Wissenschaft kann nicht immer durch rein theoretische Mittel vorschreiten, deren Verwirklichung kein Opfer voraussetzt.

Uebrigens haben diese Betrachtungen mich darauf geführt eine einfachere Methode aufzusuchen, mittelst deren ein einziger Beobachter die Richtung des Windes an allen Punkten des Himmels, wo er Wolken erblickt, bestimmen kann. Wenn ansäfsige Beobachter, die mit so vielem Eifer zum Fortschreiten der Meteorologie beitragen, diefs Verfahren von ziemlich rascher und sicherer Anwendung finden, werden sie vermuthlich Gebrauch von demselben machen. Denn sie wissen besser als Jemand, wie sehr es zu bedauern, dafs man bei Aufzeichnung der Windesrichtung auf diejenige beschränkt ist, welche an der Erdoberfläche oder in der Höhe von Beobachtungsgebäuden herrscht; wie wichtig es wäre, die Richtung der die Wolken forttreibenden Ströme, und besonders die der mehrfachen Ströme, welche sich oft in verschiedenen Höhen der Atmosphäre und in verschiedenen Zenithdistanzen zeigen, auf eine etwas genaue Weise angeben zu können. Die erwähnte Methode beruht auf der Relation zwischen der Zenithdistanz einer Wolke, und dem Winkel zwischen ihrer Verticale und der Verticale des Beobachters. Leicht beweist sich, dafs der Sinus dieses letzteren proportional ist der Tangente der ersteren, wenigstens bei allen dem Horizont nicht sehr nahe liegenden Beobachtungen.

Während die Wolke einen Winkel von einigen Graden durchläuft, läfst sich nämlich annehmen, dafs sie parallel der Erdfläche fortrückt. Diefs giebt:

Digitized by Google

$$\sin c = \frac{h}{r} . tang. z,$$

wo r der Erdradius, h die Höhe der Wolke, z die Zenithdistanz derselben und c der Erdbogen zwischen ihrer und des Ortes Verticale ist.

Beobachtet man nun innerhalb einer Zeit, die nicht zu beträchtlich ist, zwei Mal den Höhenwinkel und den Azimuthalwinkel eines und desselben Punktes der Wolke, so findet man leicht, entweder durch Rechnung oder durch Construction, den Winkel, den die Projection ihrer Bahn mit der Parallele des Ortes macht.

Man könnte sich hiezu sogar eines eigenen Instrumentes bedienen. Die Construction käme auf Folgendes zurück. Ein getheilter Kreis, der den Horizont vorstellt; zwei Alhidaden zur Messung der zwei beobachteten Azimuthe, und versehen, vom Mittelpunkte aus, mit einer Theilung, proportional den Werthen von $\sin c$, wie sie aus obiger Formel hervorgehen, nachdem man h einen willkührlichen Werth, z. B. 100000, und z alle Werthe von 0° bis 70° oder 80° gegeben hat. Auf jeder Alhidade bewegt sich ein Läufer, versehen mit einem cylindrischen Stift, dessen Mitte zugleich dem Nullpunkt des Nonius der Kreistheilung und dem Nullpunkt des Nonius der Längentheilung entspricht. Man begreift nämlich, dafs, nachdem man die Alhidaden so gestellt hat, dafs sie mit der Nulllinie, welche die Parallele des Orts vorstellt, Winkel machen, die den beobachteten Azimuthwinkeln gleich sind, und nachdem man jeden Läufer auf den Theilpunkt gestellt hat, der aus der entsprechenden Zenithdistanz hervorgeht, es nur erforderlich ist, den Winkel zwischen der Linie der beiden Läufer und der Nulllinie aufzusuchen, was mittelst eines Systems von Parallellinealen geschehen könnte, von denen man das eine gegen die Cylinder legte, während das andere sich um das Centrum bewegte.

III *Ueber die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak und über ihre Zusammensetzungsweise; von Heinrich Rose.*

Vor längerer Zeit verglich ich die Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Ammoniak mit den Verbindungen, welche diese Salze mit Wasser bilden. Auch zeigte ich, dafs die Verbindungen des Ammoniaks mit den nicht flüchtigen Chlormetallen, welche in den meisten ihrer Eigenschaften so viele Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen haben, analog den Verbindungen derselben mit Wasser betrachtet werden können [1]).

Diese Ansicht, im Anfange wenig beachtet, wurde später allgemeiner angenommen, besonders nachdem man durch Berzelius aufmerksamer auf den Unterschied zwischen den Verbindungen des Ammoniaks und des Ammoniumoxyds geworden war.

Später untersuchte ich die Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak, und suchte dieselben mit denen zu vergleichen, welche sie mit dem Phosphorwasserstoff hervorbringen [2]). Aber nur einige dieser Verbindungen sind in ihren Eigenschaften einander analog. Es sind vorzüglich nur das Titanchlorid, das Zinnchlorid und das Aluminiumchlorid, welche mit dem Phosphorwasserstoff Verbindungen geben, welche mit denen des Ammoniaks verglichen werden können. Eisenchlorid, flüssiger Chlorphosphor und Chlorschwefel, welche mit Ammoniak Verbindungen erzeugen, bilden keine mit dem Phosphorwasserstoff, sondern die Substanzen zersetzen sich gegenseitig.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XX S. 147.

2) Ebendaselbst, Bd. XXIV S. 109.

Richtiger können vielleicht die Verbindungen der Chloride mit dem Ammoniak, eben so wie die ammoniakalischen nicht flüchtigen Chlormetalle, mit denen verglichen werden, welche das Wasser mit jenen bildet. Die Hydrate der flüchtigen Chloride sind indessen noch nicht hinlänglich bekannt, aber sie haben mit den analogen ammoniakalischen Verbindungen das gemein, dafs von beiden das Wasser und das Ammoniak nicht durch's Erhitzen getrennt, und dafs das flüchtige Chlorid nicht leicht wieder aus ihnen dargestellt werden kann.

Die flüchtigen Chlorverbindungen nehmen verschiedene Mengen von Ammoniak auf, aber eben so wenig wie man die Menge des Krystallwassers oder des Ammoniaks in den Verbindungen derselben mit Sauerstoffsalzen oder mit nicht flüchtigen Chlormetallen im Voraus nach einem Gesetze bestimmen kann, ergiebt sich a priori die Menge des Ammoniaks, welche die flüchtigen Chloride aufzunehmen im Stande sind. Nur das scheint sich, wenn man die verschiedenen Verbindungen mit einander vergleicht, gleichsam als empirisches Gesetz zu ergeben, dafs die Chloride, deren Radical mit Sauerstoff eine stärkere Säure bildet, mehr Ammoniak aufnehmen als die, deren Radical mit Sauerstoff eine so schwache Säure erzeugt, dafs sie mit Ammoniak keine entschiedene salzartige Verbindung eingeht.

Eine Zusammenstellung von den Zusammensetzungen der Verbindungen der flüchtigen Chloride mit Ammoniak, welche bisher untersucht worden sind, kann diese Behauptung wahrscheinlich machen. Ich werde diese Verbindungen in zwei Klassen theilen; die erste Klasse soll die Verbindungen begreifen, deren Chloride schwachen, und die zweite Klasse die, deren Chloride stärkeren Säuren entsprechen.

Erste Klasse.

1) *Titanchlorid - Ammoniak;* $Ti\,Cl^2 + 2NH^3$ nach meinen Untersuchungen [1]), $Ti\,Cl^2 + 3NH^3$ nach Persoz [2]).
2) *Zinnchlorid - Ammoniak;* $Sn\,Cl^2 + NH^3$ nach meiner Untersuchung [3]), $Sn\,Cl^2 + 2NH^3$ nach Persoz.
3) *Aluminiumchlorid-Ammoniak;* $Al\,Cl^3 + 3NH^3$ nach meiner Untersuchung, mit der von Persoz übereinstimmend [4]).
4) *Eisenchlorid - Ammoniak;* $Fe\,Cl^3 + NH^3$ nach meiner Untersuchung [5]).
5) *Chlorschwefel - Ammoniak;* $S\,Cl + NH^3$ nach meiner Untersuchung [6]).
6) *Antimonchlorid - Ammoniak;* $Sb\,Cl^3 + 2NH^3$ nach meiner Untersuchung [7]).

Nur bei den Verbindungen des Ammoniaks mit dem Titanchlorid, Aluminiumchlorid und dem Chlorschwefel reicht die Menge des Ammoniaks gerade hin, um mit dem Chlor des Chlorids Chlorammonium zu bilden, wenn das Chlorid die Bestandtheile des Wassers aufnimmt; die übrigen Chloride nehmen weniger Ammoniak auf. — Man mufs indessen, wie dieſs sich später ergeben wird, jene Verbindungen auch nach der Behandlung mit Was-

1) Poggendorff's Annalen. Bd. XXIV S. 145.

2) *Annales de chimie et de physique, T. XLIV p.* 321. Persoz giebt an, dafs die Verbindung im Hundert 65,861 Titanchlorid und 34,139 Ammoniak enthalte. Eine nach der oben angeführten Formel berechnete Zusammensetzung enthält im Hundert 64,89 Titanchlorid und 35,11 Ammoniak.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 163.

4) Ebendaselbst, Bd. XXIV S. 298.

5) Ebendaselbst, Bd. XXIV S. 301.

6) Ebendaselbst, Bd. XXIV S. 306.

7) Ebendaselbst, Bd. XX S. 160.

ser nicht als Verbindungen von Chlorammonium mit Oxyden betrachten, sondern als ammoniakalische Verbindungen eigner Art, vergleichbar und ähnlich den Verbindungen mancher wasserfreien Säuren, namentlich der Schwefelsäure mit dem Ammoniak (Sulphat-Ammon). Schon die Auflöslichkeit der meisten dieser Verbindungen in Wasser, wenn auch das Oxyd, das sie enthalten könnten, für sich unlöslich im Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze ist, macht diefs wahrscheinlich, noch mehr aber der Umstand, dafs in den Auflösungen dieser Verbindungen der Ammoniakgehalt nur zum Theil und lange nicht vollständig durch Platinchloridauflösung abgeschieden werden kann, wie diefs auch bei den Auflösungen des Sulphat-Ammons und Parasulphat-Ammons der Fall ist.

Zweite Klasse.

Zu dieser Klasse gehören nur wenige Verbindungen; denn gerade die Radicale, welche mit Sauerstoff die stärksten Säuren bilden, bilden keine entsprechende Verbindungen mit Chlor; wir kennen wenigstens keine Chloride, welche der Schwefelsäure, der Selensäure, der Chromsäure, der Salpetersäure, der Molybdänsäure, der Wolframsäure und der Arseniksäure entsprechen; und mehrere Chloride, die zwar ziemlich starken Säuren entsprechen, scheinen sich nicht mit Ammoniak zu verbinden. Es sind fast nur die flüssigen Chlorverbindungen des Phosphors und des Arseniks, der phosphorichten und der arsenichten Säure analog zusammengesetzt, welche hier erwähnt werden müssen.

Phosphorchlorür-Ammoniak. Nach meinen Untersuchungen ist dasselbe nach der Formel $P\dot{C}l^3 + 5\dot{N}H^3$ zusammengesetzt, und enthält so viel Ammoniak, dafs wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst wird, dadurch neutrales phosphorichtsaures Ammoniumoxyd und Chloram-

monium erzeugt werden könnte [1]). Persoz, obgleich er ebenfalls angiebt, dafs die Verbindung durch Behandlung mit Wasser sich in Chlorammonium und in neutrales phosphorichtsaures Ammoniak verwandeln würde, hat nur 4 Atome Ammoniak darin gefunden (PCl^3+4NH^3) [2]). — Der flüssige Chlorphosphor absorbirt schon bei grofser Erkältung Ammoniakgas mit Heftigkeit; ich habe ganz besonders darauf aufmerksam gemacht, dafs die Verbindung nur dann rein erhalten werden kann, wenn das Chlorid äufserst langsam, und bei starker Erkältung mit dem Ammoniakgase in Berührung kommt.

Ich habe mir schon früher viele vergebliche Mühe gegeben, eine Verbindung des Ammoniaks mit dem festen, der Phosphorsäure entsprechenden, Chlorphosphor nach einem bestimmten Verhältnisse hervorzubringen [3]). Ich habe in späteren Zeiten die Versuche wiederholt, aber mit gleichem ungünstigen Erfolge. Ich will kürzlich die Resultate dieser neueren Versuche mittheilen.

Der feste Chlorphosphor erwärmt sich äufserst heftig, wenn er mit getrocknetem Ammoniakgase behandelt wird. Wird indessen die mit Ammoniak vollständig gesättigte Masse, wenn sie sich stark erwärmt hat, mit Wasser behandelt, so bleibt Phosphorstickstoff ungelöst, und in der Auflösung kann durch Reagentien gar keine Phosphorsäure wahrgenommen werden; sie enthält nur Chlorammonium. — Wird dagegen der feste Chlorphosphor nur langsam und bei starker Erkältung mit getrocknetem Ammoniakgase behandelt, so absorbirt er fast gar nichts davon; er kann lange Zeit in einer mit Ammoniakgas angefüllten Flasche aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, wenn dieselbe vollständig verschlossen ist. Löst

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 308 und Bd. XXVIII S. 529.

2) *Annales de chimie et de physique, T. XLIV p.* 320.

3) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 311.

man ihn in Wasser auf, so geschieht dieſs unter starker Erwärmung, wie dieſs beim reinen Phosphorchlorid der Fall ist; in der Auflösung schwimmen einige Flokken von ungelöstem Phosphorstickstoff; dieselbe enthält aber nur Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure. — Diese Bemerkungen stimmen zum Theil mit denen überein, die die HH. Liebig und Wöhler vor längerer Zeit bekannt gemacht haben [1]).

Arsenikchlorür-Ammoniak. Ich habe diese Verbindung früher nicht dargestellt. Persoz giebt an, dafs sie nach der Formel $AsCl^3 + 2NH^3$ zusammengesetzt sey [2]).

Zu den Versuchen, welche ich in späteren Zeiten angestellt habe, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen, bediente ich mich eines Arsenikchlorürs, welches theils durch Destillation eines Gemenges von gepulverter arsenichter Säure, Chlornatrium und Schwefelsäure, theils durch Behandlung von metallischem Arsenik mit Chlorgas erhalten worden war. Das auf letztere Weise erhaltene Chlorür wurde freien anhängenden Chlor sorgfältig befreit.

Wird das Chlorür mit trocknem Ammoniakgase behandelt, so erhält man unter Erwärmung ein weifses Pulver, das vollständig in Wasser auflöslich ist. 1,862 Grm. der gut gesättigten Verbindung gaben, in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit etwas Salpetersäure und darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, 3,323 Grm. Chlorsilber.

1,368 Grm. der Verbindung von einer andern Bereitung gaben bei einer ähnlichen Behandlung 2,4195 Grm. Chlorsilber. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Arsenikchlorür-Ammoniaks im Hundert, so erhält man folgende Resultate:

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XI S. 139.

2) *Annales de chimie et de physique, T. XLIV p.* 320.

	I.	II.
Chlor	44,02	43,63
Arsenik	31,16	30,89
Ammoniak	24,82	25,48
	100,00	100,00.

Die zweite Menge der untersuchten Verbindung enthielt etwas anhängendes Ammoniak; denn es war lange in einem Gefäfse aufbewahrt worden, das mit trocknem Ammoniakgas gefüllt war. Die Auflösung der Verbindung reagirte auch stärker alkalisch, als die der andern Menge der Verbindung.

Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $As Cl^3 + 7 NH^3$, oder vielmehr $2 As Cl^3 + 7 NH^3$; die nach derselben berechnete Zusammensetzung enthält in Hundert:

Chlor	44,00
Arsenik	31,14
Ammoniak	24,86
	100,00.

Bei der Auflösung im Wasser könnte sich, wenn sich alles Chlor des Arsenikchlorürs in Chlorammonium verwandelt, ein saures arsenichtsaures Ammoniumoxyd $\dot{\dot{A}}s + \dot{N}H^4$ bilden (das neutrale Salz ist höchst wahrscheinlich $\dot{\dot{A}}s + \dot{N}H^4$).

Ich habe vergeblich versucht, ein der Arseniksäure entsprechendes Chlorarsenik zu bereiten, um die Verbindung desselben mit Ammoniak untersuchen zu können. Schon Liebig und Wöhler haben dasselbe nicht darzustellen vermocht [1]). Ich habe dieselben Resultate wie sie erhalten, als ich ein Gemenge von Arseniksäure und Chlornatrium mit Schwefelsäure zu destilliren versuchte. Man erhält unter starkem Schäumen Chlorgas

1) Annalen der Pharmacie. Bd. XI S. 150.

Digitized by Google

und Arsenikchlorür. — Auch wenn metallisches Arsenik mit sehr vielem überschüssigen Chlorgas behandelt wird, und das erhaltene Arsenikchlorür lange mit Chlorgas in Berührung bleibt, kann kein Arsenikchlorid erhalten werden.

Ich suchte *Selenchlorid* ($Se Cl^2$) mit Ammoniak zu verbinden; das Chlorid nimmt aber in der Kälte nichts davon auf, und beim Erwärmen wird es zersetzt. Es scheinen überhaupt nur die flüssigen Chloride sich mit Energie mit Ammoniak zu verbinden, nicht die festen.

Aus den wenigen Verbindungen, welche das Ammoniak mit Chloriden bildet, die stärkeren Säuren entsprechen, sehen wir indessen deutlich, dafs dieselben mehr Ammoniak enthalten, als die Verbindungen des Ammoniaks mit den Chloriden, welche so schwache Säuren bilden, dafs sie mit Ammoniak keine salzartige Verbindung bilden können. Letztere nehmen höchstens nur so viel Ammoniak auf, dafs bei der Auflösung der Verbindung in Wasser der Gehalt desselben hinreichen würde, um mit dem gebildeten Chlorwasserstoff des Chlorids Chlorammonium zu bilden; häufig indessen nehmen sie selbst beträchtlich weniger Ammoniak auf. Die anderen Chloride hingegen nehmen mehr Ammoniak auf, und zum Theil so viel, dafs sie mit der gebildeten Säure ein neutrales ammoniakalisches Salz, aufser Chlorammonium, bilden könnten.

Die phosphorichte Säure ist offenbar eine weit stärkere Säure als die arsenichte Säure. Bei der Auflösung des Phosphorchlorür-Ammoniaks in Wasser bildet sich daher neutrales phosphorichtsaures Ammoniumoxyd und Chlorammonium, während bei der Behandlung des Arsenikchlorür-Ammoniaks mit Wasser, aufser Chlorammonium, nur saures arsenichtsaures Ammoniumoxyd entsteht.

Wir können hiernach mit Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs wenn uns die Chloride des Schwefels, des Se-

Digitized by Google

Selens und des Arseniks, welche der Schwefelsäure, de Selensäure, der Arseniksäure entsprechen, im isolirten Zustande bekannt wären, ihre Verbindungen mit Ammoniak, wenn dieselben hervorgebracht werden könnten, bei der Behandlung mit Wasser, aufser Chlorammonium, schwefelsaures, selensaures oder arseniksaures Ammoniumoxyd geben würden.

Uebrigens mufs man auch die Verbindungen des Phosphorchlorürs und des Arsenikchlorürs mit Ammoniak nach der Behandlung mit Wasser nicht als Gemische von Chlorammonium mit Ammoniumoxydsalzen betrachten, sondern als eigenthümliche ammoniakalische Verbindungen, den Ammonen ähnlich. Es läfst sich aus den Auflösungen derselben in Wasser der Ammoniakgehalt lange nicht vollständig, sondern nur zum Theil vermittelst Platinchloridauflösung fällen.

Die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids ($S\ddot{C}l^3 + 5\ddot{S}$) *mit Ammoniak.*

Die Zusammensetzung dieser Verbindung genau zu kennen, ist in sofern von einem nicht unbedeutenden Interesse, als durch dieselbe vielleicht einige wichtige theoretische Fragen, welche im gegenwärtigen Zeitpunkt die Chemiker beschäftigen, beantwortet werden können.

Ich habe schon früher diese Verbindung dargestellt, und die wichtigsten Eigenschaften derselben mitgetheilt [1]). Sie war indessen noch nicht vollkommen rein; denn es ist aufserordentlich schwer, das schwefelsaure Schwefelchlorid vollkommen mit Ammoniak zu sättigen. Es giebt keine flüchtige Chlorverbindung, bei welcher dieſs so schwer gelingt, wie bei dieser. Im Anfange mufs das Ammoniakgas sehr langsam zur Verbindung geleitet werden, während man dieselbe stark erkältet, um jede Erwärmung zu vermeiden; denn leitet man das Gas zu rasch, und erkältet das Gefäfs nicht, so erwärmt sich die Masse

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 300.

sehr stark und wird gelb. Die Ursach dieser gelben Farbe, welche durch etwas Sulphit-Ammon (wasserfreies schweflichtsaures Ammoniak) herrührt, habe ich schon früher erklärt. Die Gegenwart desselben ist Ursach, dafs die Auflösung der ammoniakalischen Verbindung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber giebt, der einen Stich in's Gelbliche hat, was von einer geringen Beimengung von Schwefelsilber herrührt. — Die Verbindung ist noch lange nicht mit Ammoniak vollständig gesättigt, wenn das Glas, in welchem sie bereitet und aufbewahrt wird, freies Ammoniak enthält. Nach längerer Zeit ist dasselbe absorbirt, und man mufs neues Ammoniakgas hineinleiten und die Stücke der Verbindung so viel wie möglich zerkleinern. Dieſs mufs von Zeit zu Zeit wiederholt und so lange fortgesetzt werden, bis nach längerer Zeit freies Ammoniak im Glase bemerkt wird. Es ist mir erst nach der Zeit von einem halben Jahre gelungen, etwas bedeutende Mengen des schwefelsauren Schwefelchlorids vollständig mit Ammoniak zu sättigen.

Vorsichtig bereitet, ist die Verbindung vollkommen weifs und vollständig im Wasser löslich. Der beste Beweis, dafs sie mit Ammoniak gesättigt ist, ist, wenn die wäfsrige Auflösung das Lackmuspapier nicht im Mindesten röthet. Das mit der Auflösung befeuchtete Lackmuspapier wird indessen roth, wenn es trocknet. Dieſs ist der Fall bei vielen ammoniakalischen Salzen, beim Chlorammonium, beim schwefelsauren Ammoniumoxyde, dem Sulphat-Ammon und dem Parasulphat-Ammon. — Mit salpetersaurer Silberoxydauflösung mufs in der Auflösung ein vollkommen weifser Niederschlag hervorgebracht werden.

Die Auflösung verhält sich gegen eine Auflösung eines Baryterdesalzes vollkommen wie die Auflösung des Sulphat-Ammons, wie ich dieſs schon früher bemerkt habe; ich will noch hinzufügen, dafs besonders durch

Digitized by Google

Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Trübung von schwefelsaurer Baryterde stärker wird. Mit Chlorstrontiumauflösung entsteht keine Fällung, wohl aber beim Kochen, wenn zugleich freie Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. — Durch Platinchloridauflösung wird nur ein Theil des Ammoniaks aus der Auflösung gefällt.

Die pulvrige Verbindung zieht, wie das Sulphat-Ammon und wie überhaupt die meisten pulverförmigen Körper, eine höchst geringe Menge von Feuchtigkeit an; zerfliefst aber nicht.

1,383 Grm. der Verbindung, in Wasser aufgelöst, wurden mit etwas Salpetersäure und dann mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es wurden 1,2505 Grm. Chlorsilber erhalten. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd entfernt; darauf Chlorbaryumauflösung im Uebermaafs hinzugefügt, das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, und mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergossen, überhaupt eben so verfahren, wie beim Sulphat-Ammon, wenn die Menge der Schwefelsäure in demselben bestimmt werden soll. Es wurden 2,040 Grm. schwefelsaurer Baryterde erhalten. Die Menge des Chlorsilbers entspricht 22,306 Proc. Chlor, und die Menge der schwefelsauren Baryterde 20,35 Proc. Schwefel in der Verbindung.

Diese Quantitäten entsprechen einer Verbindung, welche aus einem Atom des schwefelsauren Schwefelchlorids und aus 18 einfachen oder 9 Doppel-Atomen von Ammoniak ($S\dot{C}l^3\ddot{\dot{S}}^5 + 9\dot{N}H^3$) besteht. Im Hundert ist diese zusammengesetzt aus:

Chlor	22,23
Schwefel	20,26
Sauerstoff	25,15
Ammoniak	32,36
	100,00.

Von einer zu einer andern Zeit bereiteten Verbindung gaben 1,170 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, 1,052 Grm. Chlorsilber und 1,733 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Das entspricht 22,18 Proc. Chlor und 20,44 Proc. Schwefel in der Verbindung, was sowohl mit den Resultaten der ersten Analyse, als auch mit den der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt.

Die Verbindung ist gerade so zusammengesetzt, wie man es nach dem Vorhergehenden im Voraus vermuthen mufs. Wenn das Schwefelchlorid, $S\dot{C}l^3$, im isolirten Zustand dargestellt werden könnte, so müfste es höchst wahrscheinlich, wie ich schon oben bemerkt habe, so viel Ammoniak aufnehmen, dafs, wenn die Verbindung mit Wasser behandelt würde, sie als eine Verbindung von Chlorammonium und von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, oder richtiger wohl von Sulphat-Ammon, betrachtet werden könnte. Dazu gehören auf einen Atom des Chlorids 4 Doppelatome des Ammoniaks. Da nun die 5 Atome wasserfreier Schwefelsäure, die in einem Atome des schwefelsauren Schwefelchlorids enthalten sind, 5 Doppelatome Ammoniak aufnehmen, um Sulphat-Ammon zu bilden, so mufs ein Atom des schwefelsauren Schwefelchlorids sich mit 9 Doppelatomen Ammoniak verbinden.

Regnault [1]) hat die Verbindung des Ammoniaks mit einem von ihm zuerst dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorid untersucht, welches, analog dem chromsauren Chromchlorid, aus 2 Atomen Schwefelsäure und einem Atom Schwefelchlorid, $S\dot{C}l^3 + 2\ddot{S}$, besteht. Er hat gefunden, dafs diese Verbindung 6 Doppelatome Ammoniak aufnimmt, was ebenfalls gerade die Menge ist, welche man im Voraus in der ammoniakalischen Verbindung annehmen könnte. — Sie unterscheidet sich übrigens wesentlich von der von mir dargestellten schon in sofern, als sie an der Luft zerfliefst, was bei der andern nicht der Fall ist.

1) *Annales de chimie et de physique, T. LXIX p.* 176.

Digitized by Google

Aber Regnault betrachtet weder das schwefelsaure Schwefelchlorid, noch die Verbindung desselben mit Ammoniak auf die Weise, wie es in dieser Abhandlung geschehen. Zufolge der von Dumas aufgestellten Substitutionstheorie und den Ansichten, welche Walter und Persoz über die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids und der demselben ähnlichen Verbindungen aufgestellt haben, betrachtet er die Verbindung $S\dot{C}l^3 + 2\ddot{S}$ als eine Schwefelsäure, in welcher ein Drittel des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt worden ist, also als $\ddot{S}\dot{C}l$. Die Verbindung derselben mit Ammoniak ist, nach ihm, eine Mengung von einem Sulphamid $\ddot{S}\dot{N}H^2$ (analog dem Oxamid) und von Chlorammonium.

Was die erstere Ansicht betrifft, so habe ich schon früher zu zeigen gesucht, dafs die von mir dargestellte Verbindung $S\dot{C}l^3 + 5\ddot{S}$ nicht gut als $S + 2\frac{1}{2}O + Cl$ betrachtet werden könne [1]), und die Gründe, welche ich dafür anführte, machen es auch wahrscheinlich, dafs Regnault's Chlorschwefelsäure als ein schwefelsaures Schwefelchlorid betrachtet werden müsse. Es sollen indessen in dieser Abhandlung weiter unten noch besondere Gründe für diese meine Ansicht gegeben werden.

Was nun Regnault's Ansicht über die Natur der ammoniakalischen Verbindung betrifft, so gesteht er selbst dafs es ihm nicht möglich gewesen sey, das Chlorammonium von dem ihm beigemengten Sulphamid zu trennen, denn beide Körper, meint er, hätten eine beinahe gleiche Auflöslichkeit im Wasser und in Alkohol, und liefsen sich nur höchst unvollkommen durch Krystallisation trennen.

Der einzige Grund, den Regnault angiebt, dafs die ammoniakalische Verbindung Chlorammonium enthalte, ist der, dafs aus der Auflösung derselben die ganze Menge des Chlors vermittelst einer salpetersauren Silber-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 167

oxydauflösung als Chlorsilber gefällt werden könne. Er meint ferner, dafs aus der Auflösung Platinchlorid nur den Theil des Ammoniaks fälle, der darin als Chlorammonium enthalten sey, und nicht das Amid in dem hypothetisch angenommenen Sulphamid.

Aus allen Verbindungen flüchtiger Chloride mit Ammoniak, welche ich untersucht habe, läfst sich nach ihrer Auflösung im Wasser der Chlorgehalt auf die gewöhnliche Weise vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmen, sie mögen mehr oder weniger Ammoniak enthalten, als nothwendig ist, um mit der Menge des Chlors Chlorammonium zu bilden. Alle diese ammoniakalischen Verbindungen, wenigstens die, welche ich darauf untersucht habe, haben ferner die Eigenschaft, dafs ihr Ammoniakgehalt aus ihren Auflösungen lange nicht vollständig, oft nur ungefähr bis zur Hälfte, vermittelst Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid gefällt werden kann. Es scheint nur das Ammoniumoxyd, nicht das Ammoniak vollständig durch Platinchlorid gefällt zu werden. Denn sowohl das Sulphat-Ammon, als auch das Parasulphat-Ammon, in welchen bestimmt nur Ammoniak enthalten ist, geben nach ihrer Auflösung im Wasser zwar Niederschläge mit Platinchlorid, aber es wird lange nicht die ganze Menge des Ammoniaks dadurch gefällt. Werden die vom Niederschlage getrennten Flüssigkeiten stark abgedampft, so geben sie nach einem Zusatz von Kalihydrat noch einen starken ammoniakalischen Geruch. — Es giebt zwar das Carbonat-Ammon (das wasserfreie kohlensaure Ammoniak) eine Auflösung im Wasser, aus welcher das Ammoniak ganz vollständig durch Platinchlorid gefällt werden kann [1]); aber gerade diefs ist ein Beweis, dafs das Carbonat-Ammon sich bei seiner Auflösung im Wasser in kohlensaures Ammoniumoxyd verwandelt. Auch verhält sich die wäfsrige Auflösung des Carbonat-Ammons ganz ähnlich den Auflösungen der koh-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVI S. 361.

Digitized by Google

lensauren Ammoniumoxydsalze; die Kohlensäure hat in der Auflösung nicht die Eigenschaft verloren, durch die Reagentien erkannt zu werden, durch welche sie in ihren übrigen Verbindungen entdeckt werden kann, wie dieſs bei der Schwefelsäure im Sulphat- und Parasulphat-Ammon der Fall ist, welche durch Wasser nicht in Ammoniumoxydsalze umgewandelt werden.

Ich habe viele Versuche angestellt, um zu sehen, ob in der Verbindung des von mir dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorids mit Ammoniak Chlorammonium, gemengt mit einem Sulphamid, enthalten, oder ob es eine eigenthümliche Verbindung sey. Die Resultate aller Versuche sprechen entschieden für die letzte Ansicht. Ich will wenig Gewicht auf die sonderbare Zusammensetzung legen, welche ein solches Sulphamid haben müſste, aber einer Erwähnung verdient sie doch. Denkt man sich, nach der Substitutionstheorie, die Zusammensetzung des von mir dargestellten schwefelsauren Schwefelchlorids als nach der Formel $S+2\frac{1}{2}O+Cl$, oder vielmehr wie S^2O^5Cl zusammengesetzt, so würde letztere $3NH^3$ aufnehmen, um die ammoniakalische Verbindung zu bilden. Wenn in einer solchen Chlorammonium enthalten ist gemengt mit einem Sulphamid, so müſste letzteres wiederum eine Mengung von einem eigentlichen Sulphamid mit Sulphat-Ammon seyn. Denn $S^2O^5Cl+3NH^3=ClNH^4+S^2O^5N^2H^5$; aber letztere Verbindung müſste als $\ddot{S}NH^3+\ddot{S}NH^2$ betrachtet werden. — Die ammoniakalische Verbindung wäre hiernach eine Mengung von drei Verbindungen, von Chlorammonium, von Sulphat-Ammon und von Sulphamid.

Ich habe eine beträchtliche Menge der ammoniakalischen Verbindung in Wasser aufgelöst, und die Auflösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Es bildeten sich beim Abdampfen Krystallrinden, aber es war nicht möglich in denselben verschiedene Krystallformen zu erkennen. Sie erscheinen als

Digitized by Google

homogen, obgleich ihre Form nicht bestimmt werden konnte. Ich erwartete Krystalle von Parasulphat-Ammon zu erhalten; aber auch diese zeigten sich nicht bei irgend einer Periode des Abdampfens. Die abgedampfte Masse blieb lange feucht und schmierig; endlich aber trocknete sie vollkommen aus. Sie wurde so lange im luftleeren Raume gelassen, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahm.

1,227 Grm. der getrockneten Masse gaben, auf die oben erwähnte Weise untersucht, 1,136 Grm. Chlorsilber und 1,794 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht 22,84 Proc. Chlor und 20,17 Proc. Schwefel in der Verbindung.

Die im Wasser aufgelöste und abgedampfte Verbindung ist also eben so zusammengesetzt wie die ursprünglich bereitete. Sie hat bei der Auflösung in Wasser nichts davon aufgenommen.

Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen, dafs die ammoniakalische Verbindung keine Mengung mehrerer Substanzen sey, sondern eine Verbindung eigenthümlicher Art. Wenn dem aber so ist, so führt die Zusammensetzung derselben zu einigen nicht ganz unwichtigen Betrachtungen.

Nach Walter und Persoz betrachtet man die in neueren Zeiten entdeckten flüchtigen Verbindungen von Säuren mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Chloriden als Säuren, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt worden ist. Diese Annahme, welche aus der Theorie der Substitutionen entspringt, hat beim ersten Anblick sehr viel für sich, und empfiehlt sich durch ihre Einfachheit. Denn obgleich Sauerstoff hinsichtlich seiner Eigenschaften ziemlich isolirt dasteht, so hat von allen Elementen auf der einen Seite Schwefel, auf der andern Chlor oder Fluor die meiste Aehnlichkeit mit ihm. Es würde daher eine zwar höchst interessante, jedoch für viele Chemiker vielleicht nicht ganz

unerwartete Thatsache seyn, wenn man eine isomorphe Verbindung entdecken würde, in denen Sauerstoff durch ein Aequivalent von Chlor ersetzt ist.

Indessen schon bei näherer Betrachtung verliert diese Ansicht an Wahrscheinlichkeit. Vergleicht man die Verbindungen, welche Sauerstoff und Chlor mit Wasserstoff bilden, in ihrem gasförmigen Zustand, so sieht man, dafs sie ganz verschiedene Verdichtungsverhältnisse haben. Die Verdichtungsverhältnisse von gasförmigen Verbindungen, welche Elemente enthalten, die sich in andern festen Verbindungen ersetzen können, und die einander isomorph sind, sind sonst immer dieselben. Es ist diefs der Fall bei den Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit dem Wasserstoff, so wie bei denen des Phosphors und Arseniks mit demselben Element.

Berzelius spricht sich auch aus andern Gründen entschieden gegen die Ansicht aus, dafs sowohl in den sogenannten basisch salzsauren Salzen, als auch in den Verbindungen von Säuren mit Chloriden, von denen hier die Rede ist, Sauerstoff durch Chlor ersetzt seyn könne, und behält über letztere Verbindungen die Ansicht bei, welche ich darüber äufserte, als ich die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids bekannt machte [1]).

Verbindet man zwei isomorphe Säuren mit einer Base, oder zwei isomorphe Basen mit einer Säure, so sind es immer gleiche Atome von Base oder von Säure, die von den verschiedenen isomorphen Substanzen aufgenommen werden. Und wenn man auch die beiden isomorphen Säuren und die isomorphen Basen in irgend einem Verhältnisse mischen oder mengen wollte, so würde die Menge der Base oder der Säure, die sich mit dem Gemische verbinden würde, immer in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Mengen, die mit den einzelnen Säuren oder Basen verbunden worden wären.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXI S. 113.

Unter den Basen ist das Ammoniak eine Base eigener Art. Es tritt nur dann als eine besondere Base auf, wenn es nicht Wasser oder die Bestandtheile desselben aufnimmt, in welchem Falle es sich in Ammoniumoxyd verwandelt, welches eine Base ist, die in ihren Eigenschaften den übrigen Sauerstoffbasen vollkommen analog ist. In den Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren (den Ammonen) bleibt bei Behandlung mit Wasser das Ammoniak entweder als solches mit der Säure verbunden, wie beim Sulphat-Ammon und dem Parasulphat-Ammon, oder es wird dadurch in Ammoniumoxyd verwandelt, wie bei dem Carbonat-Ammon und andern Ammonen, die ich in neuerer Zeit zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe.

Wenn zwei Säuren, welche mit Basen isomorphe Verbindungen geben, sich mit Ammoniak zu neutralen Ammonen verbinden, so ist es in einem hohen Grade wahrscheinlich, dafs jede Säure gleich viel Atome Ammoniak aufnimmt. Auch wenn beide Säuren in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt würden, so müfste das Ammoniak, das von diesem Gemisch aufgenommen würde, zu denselben in demselben Verhältnisse stehen, wie zu den einzelnen Säuren.

Wenn z. B. in der wasserfreien Schwefelsäure ein Theil des Schwefels durch Selen oder auch durch Chrom ersetzt würde, so müfste die neue Säure, welche man als eine Verbindung von Selensäure oder von Chromsäure mit Schwefelsäure ansehen könnte, eben so viel Atome Ammoniak aufnehmen, wie letztere allein. — Dasselbe aber müfste auch der Fall seyn, wenn in der Schwefelsäure das andere Element, der Sauerstoff, durch Chlor auf ähnliche Weise ersetzt werden könnte, wie der Schwefel durch Selen oder durch Chrom.

Aber die Resultate der oben angeführten Versuche zeigen, dafs diefs nicht der Fall ist. Sowohl Regnault's Verbindung, als auch das von mir dargestellte schwefel-

Digitized by Google

saure Schwefelchlorid nehmen mehr Ammoniak auf, als wenn sie Schwefelsäuren wären, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.

Regnault's Verbindung ist $S\text{Cl}^3 + 2\dddot{S}$, oder nach seiner Ansicht $\ddot{S}\text{Cl}$. Wollte man sie als eine Schwefelsäure betrachten, in welcher ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt sey, und in welcher letzteres vollständig die Stelle des Sauerstoffs vertrete, so müfste, da ein Atom Schwefelsäure ein Atom Ammoniak aufnimmt, um Sulphat-Ammon zu bilden, $S\text{Cl}^3 + 2\dddot{S}$ drei Doppel-Atome und $\ddot{S}\text{Cl}$ ein Doppel-Atom Ammoniak aufnehmen. Aber nach Regnault's eigenen Untersuchungen werden im ersten Falle sechs, im zweiten Falle zwei Doppel-Atome Ammoniak von der Verbindung gebunden, also doppelt so viel als man nach der Substitutionstheorie erwarten sollte.

Die Verbindung des Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure, welche ich dargestellt habe, ist $S\text{Cl}^3 + 5\dddot{S}$. Nach der Substitutionstheorie würde man diese Verbindung als $S + 2\frac{1}{2}O + \text{Cl}$, oder vielmehr als $S^2O^5\text{Cl}$ ansehen. Im ersten Falle müfsten nach dieser Theorie sechs, im zweiten ein und im dritten zwei Doppel-Atome Ammoniak von denselben gebunden werden. Aber die Versuche haben gezeigt, dafs im ersten Falle neun, im zweiten anderthalb und im dritten drei Doppel-Atome Ammoniak aufgenommen werden.

Ich glaube hieraus folgern zu können, dafs man alle die flüchtigen Chlorverbindungen, welche ich schon seit längerer Zeit als Verbindungen von Säuren mit Chloriden angesehen habe, auch ferner noch auf diese Weise betrachten müsse, und sie nicht für Säuren halten kann, in denen ein Theil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.

Einen wichtigen Grund für die Substitutionstheorie hat Liebig angeführt [1]). Er macht auf die von Mit-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXXI S. 119.

Digitized by Google

mal so viel Ammoniak enthält als nach der Theorie der Substitutionen geschehen müfste, so folgt auch aus der Zusammensetzung derselben, dafs in dem kohlensauren Kohlenchlorid das Chlor nicht ersetzend für Sauerstoff angesehen werden kann.

Das kohlensaure Kohlenchlorid bindet eine ganz analoge Menge von Ammoniak, wie das schwefelsaure Schwefelchlorid. Würde die Verbindung mit Wasser behandelt, so könnte man dieselbe sich als aus Chlorammonium und Carbonat-Ammon bestehend zusammengesetzt denken. Regnault sieht sie an, als eine Mengung von Chlorammonium mit einem Carbamid, $\dot{C}NH^2$ ohne indessen die Trennung der Gemengtheile bewirkt zu haben [1]).

IV. *Neues Vorkommen des Geokronit.*

In den *Ann. de Mines* (1840) *T. XVII p.* 525 beschreibt Hr. Sauvage ein auf einer Reise in Gallizien und Asturien von dem dortigen Bergwerksdirector Hrn. Schultz erhaltenes Mineral, das im Wesentlichen mit dem *Geokronit* des Hrn. Svanberg (Ann. Bd. LI S. 535) übereinkommt, nur dafs das spec. Gewicht zu 6,43 angegeben wird. Nach der Analyse des Hrn. Sauvage enthält es Blei 64,89, Kupfer 1,60, Antimon 16,0, Schwefel 16,99, entsprechend der Formel $\dddot{Sb}\dot{Pb}^5$.

1) *Annales de chimie et de physique. T. LXIX p.* 180.

V. *Ueber die Bromsäure und deren Salze;* *von Carl Rammelsberg in Berlin.*

(Der K. Academie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt.)

Erste Abhandlung.

I. Darstellung der Bromsäure, und Versuche zur Erzeugung einer höheren Oxydationsstufe des Broms.

Die merkwürdige Aehnlichkeit, welche das Brom in der Reihe der einfachen Stoffe auf eine so ausgezeichnete Art mit dem Chlor und dem Jod verknüpft, und ihm in mehrfacher Beziehung einen Platz zwischen diesen beiden Körpern anweist, mufste leicht die Vermuthung erregen, dafs sich die Oxydationsstufen des Broms denen des Chlors und Jods anschliefsen würden. Zwar kennt man schon durch Balard's Versuche die Bromsäure; allein weder eine unterbromige noch eine Ueberbromsäure, wiewohl Balard selbst in neuerer Zeit eine Reihe von Versuchen angestellt hat, um das Verhalten des Broms zum Sauerstoff kennen zu lernen [1]). Dessen ungeachtet schien es nicht überflüssig, diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen, insbesondere die Darstellung einer Ueberbromsäure zu versuchen, und wenn auch die in dieser Absicht angestellten Versuche nicht den gewünschten Zweck gehabt haben, so können sie doch dazu dienen, das Verhalten des Broms zum Sauerstoff in ein helleres Licht zu setzen.

Ehe wir uns aber zu ihnen wenden, sey es erlaubt, der Bromsäure selbst, ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften zu gedenken, da das von Balard über

1) Balard, über die Verbindungen des Broms mit Sauerstoff. *Biblioth. univ. Août* 1834; auch Journ. f. pract. Chemie, IV. S. 165.

Digitized by Google

diese Säure Mitgetheilte bisher alles war, was man da
von wufste.

Was zunächst das bromsaure Kali betrifft, desse
man zur Darstellung der Säure bedarf, so erhält ma
dasselbe am besten durch unmittelbare Sättigung de
Broms durch Kali. Balard hat aber beobachtet, daf
so lange kein Ueberschufs von Brom hinzukommt, di
gelbliche Flüssigkeit das Vermögen zu bleichen besitz
woraus er schliefst, dafs unterbromigsaures Kali gebilde
sey, welches sich später in bromsaures Kali verwandel
Bei Anwendung einer mäfsig concentrirten Kaliauflösun
scheidet sich alles bromsaure Salz vollkommen ab, s
dafs man beim Abdampfen der Flüssigkeit nur Krystall
von Bromkalium erhält. Man kann nun aus dem brom
sauren Kali unmittelbar die Bromsäure durch Kieselfluor
wasserstoffsäure abscheiden, indessen läfst sich diese Me
thode durchaus nicht empfehlen. Es ist schon fast un
möglich, den Punkt der Zersetzung zu treffen, da das
Kieselfluorkalium in der Flüssigkeit kaum zu bemerken
ist; will man die überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure
durch Abdampfen entfernen, so gelingt diefs, selbst bei
einem Zusatz von Kieselsäure, nur unvollkommen, jeden-
falls bleibt etwas Kieselfluorkalium aufgelöst; denn als
eine solche Bromsäure später in einer Retorte erhitzt
wurde, und sich bei 125° C. vollständig in Brom und
Sauerstoffgas zersetzt hatte, war ein kieselhaltiger Rück-
stand geblieben. Hat man aber zur Abscheidung der
Kieselfluorwasserstoffsäure einen kleinen Ueberschufs von
bromsaurem Kali genommen, und versucht, denselben
nach Löwig's Vorschrift durch Zusatz von Weingeist
und Erwärmen abzuscheiden, so zerlegt sich der gröfste
Theil der Säure, es wird Brom frei, und der Alkohol
ist zu Essigsäure oxydirt.

Die beste Methode unstreitig ist die von Balard
angegebene, welche Gay-Lussac zur Isolirung der Jod-
säure benutzte, nämlich die Zersetzung des bromsauren
Ba-

Digitized by Google

Baryts durch Schwefelsäure. Der bromsaure Baryt läfst sich wegen seiner Schwerlöslichkeit recht gut durch gegenseitige Zersetzung des bromsauren Kalis und eines auflöslichen Barytsalzes darstellen.

Auf 100 Th. bromsaures Kali nimmt man 74 Th. krystallisirtes Chlorbaryum, löst beide für sich in kochendem Wasser auf und vermischt die gesättigten Auflösungen. Besser noch als Chlorbaryum ist jedoch essigsaurer Baryt, weil dabei die Gegenwart des Chlors vermieden, auch das essigsaure Kali vollständiger vom bromsauren Baryt durch Auswaschen zu trennen ist. Auf 10 Th. bromsaures Kali kann man 8 Th. trocknen essigsauren Baryt nehmen.

Der in kleinen Krystallen erhaltene bromsaure Baryt wird möglichst fein gepulvert; 100 Th. desselben erfordern 24 Th. zweites Schwefelsäurehydrat, welches man zuvor mit der 10fachen Menge Wassers verdünnt hat. Das Ganze wird längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen; man kann auch gelinde Digestionswärme anwenden, doch wird, wenn die Temperatur etwas höher steigt, leicht ein Theil Bromsäure zersetzt.

Es ist mir nie gelungen, das Barytsalz vollständig zu zersetzen, obgleich es möglichst fein gepulvert und mit der Säure hinreichend lange in Berührung war. Immer war die erhaltene Bromsäure schwefelsäurehaltig, und mufste deshalb mit Barytwasser, so lange noch ein Niederschlag entstand, versetzt werden. Die concentrirte Auflösung der Bromsäure gieſst man klar ab; denn beim Filtriren durch Papier färbt sie sich gelb, und zersetzt sich zum Theil unter Entwicklung von Brom. Um den bromsauren Baryt, welcher in dem schwefelsauren Baryt enthalten war, nicht zu verlieren, wurde er von Neuem mit Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei der gröfste Theil der Schwefelsäure abgeschieden wurde, und der Rest

sich als Gips beim Verdampfen absetzte. Die Auflösung des bromsauren Kalks kann man sodann durch kohlensaures Kali zerlegen, um wieder bromsaures Kali zu erhalten.

Was die Eigenschaften der Bromsäure betrifft, so sind die wichtigsten derselben durch die früheren Arbeiten Balard's bekannt.

Da bei der Darstellung des bromsauren Kalis aus Kali und Brom nur $\frac{1}{6}$ des letzteren dazu verwendet wird, und es sehr umständlich ist, aus Bromkalium erst wieder das Brom zu gewinnen, und dieſs von Neuem mit Kali zu behandeln, so versuchte ich, statt des Broms Chlorbrom anzuwenden, welches, wenn es sich dem Chlorjod ähnlich verhält, nur bromsaures Kali und Chlorkalium liefern muſste. Nach Balard und Löwig ist dieſs wirklich der Fall, doch scheinen beide nicht genau untersucht zu haben, ob sich nicht auch Bromkalium dabei bildet. Nach Berzelius [1]) erzeugt sich aber wirklich nicht allein ein Bromür, sondern auch ein chlorsaures Salz.

Man darf die Darstellung des Chlorbroms nicht bei einer Temperatur unter 5° C. vornehmen, weil sonst das sich ausscheidende Hydrat die Leitungsröhre verstopft und die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringt. Nachdem das Brom kein Chlor mehr absorbirte, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gesättigt und von dem durch gelindes Verdampfen angeschossenen bromsauren Kali getrennt. Die nächste Krystallisation enthielt jedoch eine so ansehnliche Menge Bromkalium, daſs es nicht zweckmäſsig erscheint, auf diese Weise Brom in Bromsäure zu verwandeln.

Balard hat versucht Brom auf directem Wege, durch Hülfe der Volta'schen Säule, durch Chlorsäure, durch

1) Lehrbuch, Bd. I S. 251 und 254.

Chloroxyd zu oxydiren, jedoch in den meisten Fällen ohne Erfolg, nur mittelst unterchloriger Säure gelang es, Bromsäure zu bilden. Balard's Versuche zeigen, dafs die elektro-chemische Differenz zwischen Brom und Sauerstoff so gering ist, dafs eine Verbindung beider Körper nur sehr schwer erfolgt. Aufserdem weifs man, dafs die Bromsäure mit noch gröfserer Leichtigkeit als selbst die Chlorsäure sich zersetzt, und in dieser Hinsicht sich weit von der Jodsäure entfernt. Es war daher wenig Hoffnung vorhanden, eine *Ueberbromsäure* zu erhalten, was der Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche war.

Bromsaures Kali wurde langsam und mäfsig erhitzt, um zu sehen, ob es sich bei dieser Gelegenheit dem chlorsauren Kali ähnlich verhalte. Allein sobald die Temperatur einen gewissen Punkt erreicht und die Entwicklung von Sauerstoffgas eben begonnen hatte, fing das Salz plötzlich an einer Stelle an, dunkel zu erglühen, und dieses Glühen setzte sich durch die ganze Masse fort, während das Sauerstoffgas mit der gröfsten Heftigkeit sich entwickelte; das Gewicht des halbgeschmolzenen Rückstandes und sein Verhalten zu Reagentien zeigten bald, dafs er nur aus Bromkalium bestand. Ein ganz gleiches Resultat gewährte jede Wiederholung des Versuchs, nur tritt, wenn die Menge des Salzes einige Grammen nicht übersteigt, gewöhnlich zuerst ein Schmelzen des Salzes, von einer mäfsigen Sauerstoffentwicklung begleitet, ein, und erst bei einem gewissen Punkte zeigt sich jene Feuererscheinung, worauf die Salzmasse sogleich erstarrt.

Erhitzt man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Bromkalium bis zum Schmelzen, so bildet sich keine Oxydationsstufe des Broms.

Wenn man bromsaures Kali in Wasser auflöst, und durch die Auflösung Chlorgas leitet, so erfolgt keine andere Zersetzung, als dafs anfangs etwas Brom frei wird und die Flüssigkeit sich gelb färbt; diefs ist jedoch nur

Digitized by Google

in einem geringen Grade der Fall; beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man das bromsaure Kali wieder. Auch ist das Resultat kein anderes, wenn man die Flüssigkeit während des Hindurchleitens von Chlor erhitzt, oder wenn man zuvor kaustisches Kali hinzusetzt.

Bromsäure zersetzt sich beim Erhitzen, und zwar schon bei 100°, in Brom und Sauerstoffgas. Dabei wird, wie wiederholte Versuche gelehrt haben, weder ein Theil der Säure unzersetzt verflüchtigt, noch findet sich in dem Rückstande, wenn man die Destillation nach einiger Zeit unterbricht, etwas anderes als Bromsäure.

Ueberjodsaures Kali zersetzt die Auflösung von Bromkalium nicht.

Quecksilberbromid und unterchlorigsaures Natron geben einen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, wenigstens besitzt er ganz die Farbe dieser Verbindung.

Bromsaure Baryterde, Strontian- und Kalkerde zerfallen in der Hitze sogleich in Sauerstoff und Bromür; während die entsprechenden jodsauren Salze, wie ich gezeigt habe, dabei überjodsaure Salze bilden.

Vermischt man Bromsäure mit Uebermangansäure (welche durch Zersetzung von mangansaurem Baryt mittelst Schwefelsäure dargestellt war), so findet keine Einwirkung statt, auch nicht beim Sättigen des Gemisches mit kohlensaurem Alkali; erst beim Abdampfen entfärbte es sich unter Abscheidung von Manganoxyd, und zuletzt schofs bromsaures Natron an.

II. Ueber die bromsauren Salze.

Bromsaures Kali.

Da die Eigenschaften dieses Salzes im Allgemeinen bekannt sind, so will ich nur anführen, dafs es in 15,2 Th. Wasser von 15° C. auflöslich ist. Sein Verhalten in höherer Temperatur wurde schon beschrieben. Der

Digitized by Google

Gehalt des Salzes an Bromsäure läfst sich nicht durch Silbersalze bestimmen. (S. bromsaures Silberoxyd.) Durch Zersetzung mit Schwefelsäure lieferten 100 Th. bromsaures Kali 53,2 Proc. schwefelsaures = 28,765 Proc. reines Kali, während die Rechnung 28,52 erfordert.

Bromsaures Natron.

Diese Verbindung krystallisirt sehr leicht; die Krystalle sind Tetraëder, zu denen die Flächen des Gegentetraëders, des Würfels und Granatoëders untergeordnet hinzutreten. Sie lösen sich in 2,7 Th. Wasser von 15° C., und sind wasserfrei.

Bromsaures Ammoniak.

Man erhält es entweder direct oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt mittelst kohlensaurem Ammoniak. Beim Verdampfen der Auflösung schiefst es in weifsen Körnern, die wahrscheinlich Würfelform haben, an. Sie sind durch ihre leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet. Bei gelindem Erhitzen verpuffen sie; allein es bedarf nicht einmal des Erhitzens, *denn das Salz zersetzt sich nach kurzer Zeit von selbst unter heftiger Detonation,* so dafs man es im festen Zustande gar nicht aufbewahren kann, eine Eigenschaft, welche auch dem chlorsauren Ammoniak, nach Hrn. Mitscherlich's Beobachtung, zukommt. Die Producte sind natürlich Brom, Stickgas, Sauerstoffgas und Wasser.

Eine Analyse dieses Salzes, um einen etwaigen Wassergehalt (der indefs nicht wahrscheinlich ist) zu bestimmen, gelang nicht. Denn als in der Auflösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Bromsäure zerstört worden war, enthielt die Flüssigkeit, wie aus dem Verhalten zu Platinchlorid hervorging, nur noch eine sehr kleine Menge Ammoniak, nicht 1,5 Proc. des Salzes ausmachend.

Bromsaure Baryterde.

Die Darstellung des Salzes wurde schon früher erwähnt, doch erhält man es dadurch nur als krystallinisches Pulver; dünne, anscheinend rechtwinklig 4seitige Prismen, mit Abstumpfungen der Kanten, wurden durch Sättigen von Barytwasser mit Brom erhalten. Sie enthalten Krystallwasser, wovon sie aber durch Liegen über Schwefelsäure nichts verlieren.

I. 1,811 Grm. wurden in heifsem Wasser aufgelöst, und Schwefelsäure hinzugesetzt. Der schwefelsaure Baryt betrug 1,042 = 0,68384 Baryterde.

II. 1,508 Grm. wurden unmittelbar durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt, wobei 0,863 schwefelsaurer Baryt = 0,56636 Baryt zurückblieben.

Berechnet man danach die Bromsäure und nimmt das Fehlende für Wasser, so hat man:

	I.	II.	Sauerstoff.
Baryterde	37,76	37,557	= 3,92
Bromsäure		58,032	= 19,62
Wasser		4,411	= 3,92
		100.	

woraus die Formel $\dot{Ba}\ddot{\dot{B}}r + \dot{H}$ und folgende Zusammensetzung sich ergeben:

Baryterde	37,559
Bromsäure	58,026
Wasser	4,415
	100.

Diefs Wasser entweicht aber erst jenseits 200° vollständig.

Beim Erhitzen verwandelt sich die bromsaure Baryterde unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung in Brombaryum, und entwickelt ziemlich stürmisch das Sauerstoffgas, fast in dem Grade wie das Kalisalz.

Digitized by Google

2,305 Grm., die zuvor bei 220° vom Krystallwasser befreit worden, hinterliefsen beim Erhitzen in einer kleinen Retorte 1,7 Grm. geschmolzenes Brombaryum. Diefs macht 73,7 Proc. aus, während der Theorie zufolge 75,36 Proc. zurückbleiben sollen. Es war aber eine kleine Menge des Salzes durch die heftige Gasentbindung in die Leitungsröhren getrieben worden, und daher ein Verlust entstanden.

Der bromsaure Baryt ist in 24 Th. Wasser von 100° und in 130 Th. von mittlerer Temperatur auflöslich. Von Chlorwasserstoffsäure und von concentrirter Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von Brom zersetzt.

Bromsaure Strontianerde.

Durch Auflösen von kohlensaurer Strontianerde in Bromsäure und Abdampfen erhält man das Salz in kleinen glänzenden, scharf ausgebildeten Krystallen. Es sind rhombische Prismen, mit Winkeln von 98° 40′ und 81° 20′, und mit Abstumpfungsflächen der beiderlei Seitenkanten. In der Endigung bemerkt man eine wahrscheinlich gerade angesetzte Endfläche, und in ihrer Diagonalzone und auf die scharfen Seitenkanten des Prismas aufgesetzt, zwei Flächen, welche unter sich einen Winkel von 78° 15′ machen. Aufserdem findet sich noch eine Fläche, welche mit der Endfläche und einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante des Prismas in eine Zone fällt. Sie sind in 3 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und verlieren über Schwefelsäure im Vacuum nichts an Gewicht [1]). Dennoch enthalten sie Krystallwasser, welches durch Erwärmen bis auf 120° vollkommen entweicht.

2,405 Grm. verloren auf diese Art 0,12. Der Rest wurde in Wasser aufgelöst, und mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt. Der schwefelsaure Strontian betrug 1,23,

1) Nach älteren Angaben sollen sie an der Luft verwittern.

entsprechend 0,69322 Strontianerde. Demnach ist die Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Strontianerde	28,824	28,92
Bromsäure	66,186	65,60
Wasser	4,990	5,48
	100.	100.

Der Rechnung liegt die Formel $\dot{S}r\,\ddot{\dot{B}}r + \dot{H}$ zum Grunde.

Beim Erhitzen verhält sich diefs Salz wie das Barytsalz, nur ist die Zersetzung nicht so stürmisch. 2,117 des zuvor entwässerten Salzes hinterliefsen 1,5 oder 70,855 Proc. geschmolzenes Bromstrontium. Die Rechnung erfordert 71,77 Proc.

Bromsaure Kalkerde.

Aus kohlensaurem Kalk und Bromsäure bereitet, schiefst die Verbindung aus der syrupdicken Auflösung in kleinen scharfzugespitzten Prismen an, welche weder über Schwefelsäure im Vacuum noch unterhalb 100° etwas von ihrem Krystallwasser abgeben, welches erst bei 180° vollständig entweicht. Sie lösen sich in 1,1 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf.

2,178 Grm. verloren beim Erhitzen bis 200° 0,13 an Wasser. Der Rest wurde aufgelöst, und mit Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag lieferte 0,7 kohlensauren Kalk, =0,394 Kalkerde, wonach die Zusammensetzung ist:

		Rechnung.
Kalkerde	18,092	18,29
Bromsäure	75,939	75,93
Wasser	5,969	5,78
	100.	100.

entsprechend der Formel $\dot{C}a\,\ddot{\dot{B}}r + \dot{H}$.

1,296 Grm. der wasserfreien Verbindung entwickelten beim Erhitzen einen lebhaften Strom Sauerstoffgas, zu einer lockeren weifsen Masse von Bromcalcium aufschwellend, welche, in schwacher Glühhitze geschmolzen, 0,826 betrug, während die Rechnung 0,872 erfordert.

Bromsaure Talkerde.

Durch Auflösen von kohlensaurer Talkerde in Bromsäure und Abdampfen erhält man die Verbindung in Krystallen, welche reguläre Octaëder bilden. Sie sind in 1,4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und enthalten viel Krystallwasser, so dafs sie an der Luft, so wie über Schwefelsäure im Vacuum verwittern, und bei höherer Temperatur in diesem Krystallwasser schmelzen. Erst jenseits 200° entweicht dasselbe vollständig, nahe dem Punkte, wobei das Salz anfängt sich zu zersetzen.

2,656 Grm. wurden aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und durch Ammoniak und phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Die phosphorsaure Talkerde betrug im geglühten Zustande 0,765 = 0,28053 Talkerde. Wenn man daraus die Bromsäure berechnet und das Fehlende für Wasser nimmt, so erhält man:

		Rechnung.
Talkerde	10,56	10,71
Bromsäure	60,41	61,30
Wasser	29,03	27,99
	100.	100.

entsprechend der Formel $\dot{M}g\dddot{B}r + 6\dot{H}$.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen zersetzt sich das Salz, nachdem das Wasser fortgegangen ist, in reine Talkerde und freiwerdendes Brom und Sauerstoffgas. Ein Versuch lieferte 10,48 Proc. Rückstand.

Die bromsaure Talkerde bildet keine Doppelsalze,

Digitized by Google

weder mit bromsaurem Kali noch mit bromsaurem Natron denn löst man 1 Atg. der beiden Salze zusammen auf so krystallisirt beim Verdunsten der Lösung das Kali oder Natronsalz rein und vollkommen heraus.

Bromsaures Zinkoxyd.

Auf gleiche Art wie das vorige dargestellt, erhält man es in Krystallen, welche ebenfalls 6 At. Wasser enthalten, und daher auch reguläre Octaëder bilden, zu denen die Flächen des Würfels hinzutreten. Sie sind in gleichen Theilen Wasser auflöslich. An der Luft sind sie unveränderlich. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verwittern sie; über 100° erhitzt, schmelzen sie im Krystallwasser, dessen ganze Menge jedoch erst bei 200° entweicht, bei welcher Temperatur sie sich aber zugleich plötzlich zersetzen.

1,612 Grm. hatten bei 195° C. 0,407 verloren; beim nachfolgenden stärkeren Erhitzen blieben 0,265 eines sehr lockeren Zinkoxyds übrig, während ein kleiner Theil mit dem Brom und Sauerstoffgas fortgerissen wurde.

Dieſs führt zu folgendem Resultat:

		Rechnung.
Zinkoxyd	16,44	18,94
Bromsäure	58,31	55,65
Wasser	25,25	25,41
	100.	100.

Der Formel $\dot{Zn}\ddot{\dot{B}}r6+\dot{H}$ gemäfs, welche durch die Isomorphie des Salzes mit dem Talkerdesalz bestätigt wird.

Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Bromsaures Zinkoxyd wird von etwas Ammoniak zersetzt, von einem Ueberschufs indefs vollständig aufgelöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch freiwilliges Verdunsten, am besten unter einer Glocke über

Digitized by Google

Kali oder Kalk, kleine prismatische Krystalle der Ammoniakverbindung, welche an der Luft feucht werden, Brom entwickeln und gelb werden. Sie können nicht durch Zusatz von Alkohol zu der ammoniakalischen Flüssigkeit erhalten werden, denn es entstand dadurch ein reichlicher Niederschlag von bromfreiem Zinkoxydhydrat. Vom Wasser werden sie so zersetzt, dafs sich bromsaures Ammoniak auflöst und Zinkoxydhydrat abscheidet; haben sie aber durch längeres Liegen an der Luft eine theilweise Zersetzung erlitten, so findet man in der Flüssigkeit aufser Zink auch Bromwasserstoffsäure.

Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung zischend, indem sie, gleich einer Rakete, hin und her fährt; dabei bemerkt man freies Brom, wahrscheinlich neben Stickgas und Wasser.

Zur Analyse wurden 2,061 Grm. mit verdünnter Kalilauge längere Zeit gekocht, und das entweichende Ammoniak in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, welche, abgedampft, 0,548 Salmiak, =0,1755 Ammoniak, hinterliefs. Das mit kohlensaurem Natron gefällte Zinkoxyd war =0,4.

Demnach enthält diese Verbindung, verglichen mit der nach der Formel $\dot{Zn}\ddot{\dot{B}}r + \dot{N}H^3 + 3\dot{H}$ berechneten Mischung:

		Berechnet.
Zinkoxyd	19,408	19,86
Bromsäure	57,002	58,35
Ammoniak	8,516	8,47
Wasser	15,074	13,32
	100.	100.

Da vollständiges Trocknen ohne Zersetzung nicht zu erreichen gewesen wäre, so mufste der Versuch zuviel Wasser geben.

Bromsaures Kupferoxyd.

Durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Bromsäure erhält man eine Solution, welche wegen Leichtlöslichkeit des Salzes schwierig krystallisirt, daher die Krystalle nicht gut erkannt werden können. Sie besitzen eine hell bläulichgrüne Farbe, enthalten viel Krystallwasser, weshalb sie, zwar nicht an der Luft, wohl aber über Schwefelsäure im Vacuum zu einem grünlichweifsen Pulver verwittern.

3,15 Grm. wurden zur Austreibung des Krystallwassers erhitzt; indessen färbte sich das Salz schon bei 180° durch anfangende Zersetzung dunkel, ohne dafs es jedoch alles Wasser verloren hätte; diefs ist gegen 200° der Fall, bei welcher Temperatur sich aber unverkennbar schon Brom entwickelt. Als das Erhitzen in einem verschlossenen Gefäfse weiter fortgesetzt wurde, blieb zuletzt nur Kupferoxyd zurück, gemengt mit etwas Kupferbromid. Als dieser Rückstand in Salpetersäure aufgelöst worden, fällte Kali 0,628 Kupferoxyd.

Dieser Versuch wurde mit 1,698 Grm. wiederholt, welche beim Glühen 25,32 Proc. Rückstand liefsen.

In einem dritten Versuche gaben 2,656 Grm., in Wasser aufgelöst, durch Kochen mit Kali einen Niederschlag von 0,524 Kupferoxyd. Das Filtrat wurde mit Essigsäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft. Beim Behandeln mit Alkohol blieben 2,083 bromsaures Kali zurück.

Berechnet man daraus das Uebrige, so erhält man:

			Berechnet.
Kupferoxyd	19,93	19,73	19,55
Bromsäure		56,06 [1])	58,29
Wasser			22,16
			100.

Der Formel $\dot{Cu}\ddot{B}r + 5\dot{H}$ gemäfs.

1) Directes Resultat des Versuches.

Digitized by Google

Was die Quantität des Rückstan Kr.. betrifft, welchen dieses Salz beim Erhitzen läfst, so ..ft ..ste er, falls er reines Kupferoxyd wäre, 20 Proc. ausmachen. Indessen erhielt ich in einem Versuche 27,7, in einem zweiten 26,25 Proc, in einem dritten 25,32 Proc. desselben. Dieser Ueberschufs rührt von einem Gehalt an Brom her, welches als basisches Kupferbromid darin enthalten zu seyn scheint, da es von Wasser nicht ausgezogen wird. Löst man den Rückstand vom Glühen in Salpetersäure auf, so erhält man bei der Bestimmung des Broms durch Silbersalze stets viel zu wenig, weil der gröfste Theil in Freiheit gesetzt wurde. Nur durch Erhitzen dieses Rückstandes in Wasserstoffgas und Auffangen der Bromwasserstoffsäure in Wasser läfst sich die Menge des Broms darin finden.

Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Bromsaures Kupferoxyd löst sich leicht in Ammoniak auf, und Alkohol schlägt aus der dunkelblauen Flüssigkeit ein Salz nieder, in Form von nadelförmigen Krystallen oder als krystallinisches Pulver von dunkelblauer Farbe. Diese Verbindung von bromsaurem Kupferoxyd und Ammoniak zersetzt sich an der Luft fast eben so leicht wie die Zinkverbindung, indem sie dabei grün wird. Sie bildet in wenig Wasser leicht eine klare blaue Auflösung, welche durch mehr Wasser unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlags getrübt wird. Dieser Niederschlag enthält, nachdem man ihn etwas ausgewaschen hat, weder Bromsäure noch Ammoniak; er ist nichts als Kupferoxydhydrat, welches sich abscheidet, indem bromsaures Ammoniak gebildet und die Hälfte des Ammoniaks frei wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich mit Zischen und mit Feuererscheinung, wobei neben Brom, Ammoniak, Stickgas und Wasser auch der gröfste Theil der Masse fortgerissen wird, so dafs nur eine kleine Menge Kupferoxyd und Kupferbromid hinterbleibt.

Digitized by Google

Die Analyse geschah wie beim Zinksalze.

I. 2,175 Grm. lieferten 1,178 Salmiak, =0,3773 Ammoniak, und durch Fällung mit Kali 0,48 Kupferoxyd.

II. 1,357, welche nochmals zwischen Papier einige Zeit getrocknet worden, gaben 0,31 Kupferoxyd. Der gebildete Salmiak wurde durch Platinchlorid zersetzt, und aus dem Ammoniumplatinchlorid 1,3 metallisches Platin erhalten, entsprechend 0,22607 Ammoniak.

Diefs giebt für 100 Theile:

	I.	II.
Ammoniak	17,35	16,66
Kupferoxyd	22,07	22,84.

Abgesehen von einem etwas zu hohen Kupfergehalt, wahrscheinlich durch Entweichen eines Theils Ammoniak, besonders im zweiten Versuche, entstanden, führen diese Zahlen zu dem einfachen Ausdruck $\dot{Cu}\dddot{Br}+2\dot{N}H^3$, wofür die Rechnung erfordert:

Ammoniak	17,85
Kupferoxyd	20,63
Bromsäure	61,52
	100.

Bromsaures Silberoxyd.

Man erhält es leicht durch Fällung mittelst eines bromsauren Alkalis. Es hat eine rein weifse Farbe, wird jedoch am Lichte bald grau. In Wasser ist es durchaus nicht unlöslich, so dafs man sich der Silbersalze nicht zur quantitativen Bestimmung der Bromsäure bedienen kann. Bei mehreren Versuchen, eine gewogene Menge bromsaures Kali durch salpetersaures Silberoxyd zu zersetzen, erhielt ich eine Quantität des Silbersalzes, welche nur 62,5 und 61,4 Proc. Bromsäure entsprach, während im Kalisalze 71,5 Proc. enthalten sind. Wäscht

man das Salz mit Wasser aus, so reagirt die Flüssigkeit beständig auf Silber.

1,399 Grm. wurden durch Digestion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, und 0,86 Chlorsilber erhalten, =0,6478 Silber.

Es ist also in $\dot{A}g\ddot{B}r$:

	Gefunden.	Berechnet.
Silberoxyd	49,73	49,54
Bromsäure	50,27	50,46
	100.	100.

Beim Erhitzen zersetzt es sich in Bromsilber und Sauerstoffgas; geschieht das Erhitzen schnell, so pflegt diese Zersetzung mit einer Feuererscheinung und Detonation verbunden zu seyn, wobei ein Theil des Bromsilbers als gelber Dampf sich verflüchtigt, und zugleich ein schwacher Bromgeruch bemerkt wird.

Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Sättigt man Ammoniak in der Wärme mit bromsaurem Silberoxyd, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit farblose prismatische Krystalle der Ammoniakverbindung, welche vom Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden. Auch an der Luft, und sogar in verschlossenen Gefäfsen erleiden sie bald eine Zersetzung, indem sie feucht werden und eine gelbliche Farbe annehmen; es bilden sich nämlich Bromsilber, Wasser und Stickgas. Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich dieses Salz plötzlich mit Zischen, wobei ein Theil gewöhnlich umhergeschleudert wird, und ein gelber Rückstand (Bromsilber) bleibt.

Von 1,542 Grm. betrug derselbe, so weit er gesammelt werden konnte, 1,06. (I.)

0,914 Grm., mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, gaben 0,506 Chlorsilber =0,381169 Silber. (II.)

Demnach enthält die Verbindung nach
I. 68,74 Proc. Bromsilber
II. 41,70 Proc. Silber

während die Formel $\dot{Ag}\ddot{\dot{B}}r + 2\dot{N}H^3$ verlangt:

Bromsaur. Silberoxyd 87,23 = Bromsilb. 69,36 = Silber 40,24
Ammoniak 12,77

100.

Bromsaures Bleioxyd.

Concentrirte Auflösungen von Bleisalzen werden von bromsauren Salzen gefällt, verdünnte nicht.

Beim Erkalten einer Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Bromsäure erhält man das Salz in kleinen glänzenden Krystallen, welche mit denen des Strontiansalzes isomorph sind.

Sie verändern sich an der Luft nicht, und lösen sich in 75 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auf.

Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber nichts über Schwefelsäure im luftleeren Raum. Beim Erhitzen bis 180° fängt schon die Zersetzung an, es entwickelt sich Brom während sich Bleisuperoxyd bildet; bei noch höherer Temperatur bemerkt man die Reduction dieses Superoxyds zu Mennige und endlich zu Oxyd, doch geschieht die Zersetzung so heftig, dafs ein Theil der Verbindung umhergeworfen wird, so dafs es schwer ist, die Menge des Rückstandes mit Genauigkeit zu bestimmen Dieser Rückstand (in einem Versuche 48,27 Proc. ausmachend) enthält aber auch Bromblei; denn er wird von Salpetersäure unter Bromentwicklung aufgelöst, und Silbersalze fällen Bromsilber heraus.

Obgleich die Isomorphie der Krystalle mit denen des Strontiansalzes 1 At. Wasser in der Verbindung anzeigten, so wurde doch noch eine besondere Analyse unternommen.

1,129 Grm. wurden durch Erhitzen mit concentrir-

te

ter Schwefelsäure zerlegt; sie hinterliefsen 0,712 schwefelsaures Bleioxyd, worin 0,5237 Bleioxyd enthalten sind. Demnach besteht diefs Salz aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Bleioxyd	46,39	46,71
Bromsäure		49,52
Wasser		7 7
		100

der Formel $\dot{P}b\ddot{\dot{B}}r + H$ entsprechend.

VI. *Thermochemische Untersuchungen; von H. Hefs.*

(Fortsetzung der Abhandlung in Bd. L, S. 385. — *Bullet. scient. de St. Petersbourg, T. VIII.*)

47) Für das Kalkhydrat

Wasserfreier Kalk	34,04
Wasser zu dessen Löschung	114
Für die Säure	112,50
	260,54.

Nach der Vermengung hat man eine Flüssigkeit von der Dichte 1,165

Spec. Wärme der Flüssigkeit 0,719

Diese entspricht:	$\dot{C}a\dot{H}$	18,8.0,2	= 3,76
Lösung		241,7.0,719	= 173,78
			260,5.
Für Apparat, Glas, Wasser			7823,0
			8000,54.

Temperatursteigerung = 1°,7

Diese Zahlen geben	435,2
Derselbe Versuch wiederholt, gab	437,6.

48) Auf dem Wege der Mengung:

Wasserfreier Kalk		34,04
Wasser zur Bildung von Kalkmilch		609
Angewandte Säure		112
		755,02

Nach der Mengung: $\dot{C}a\dot{H}$	18,8.0,2	=	3,76
Salzlösung	736,6.0,86	=	633,47
Glasgefäfs			55
			692,23

Temperatursteigerung $=19°,7$
Diese Zahlen geben 436,3
Derselbe Versuch, wiederholt mit einer Säure, die auf die Dichte 1,125 herabgebracht worden, gab die Temperatursteigerung $=20°,3$ und daher das Resultat 449,6.

Wir haben also für die Wärme, die bei Sättigung eines Atomes Salzsäure durch Kalkhydrat entwickelt wird, die Zahlen:

435,2 ; 437,6 ; 436,3 ; 449,6 ; Mittel 439,7.

49) Nach Erlangung der ersten Zahl 435,2 wollte ich den Versuch auf eine andere Weise bewahrheiten. Ich mischte die Säure geradezu mit ungelöschten Kalk. Mit Anwendung gleicher Mengen wie im §. 47 erhielt ich 747,5; eine zu grofse Zahl, denn 135,2 + 167,2 (§. 39) $=602,4$. Voraussetzend, dafs ich mich im §. 47 geirrt hätte, wiederholte ich den Versuch, und da ich beinahe die nämliche Zahl erhielt, prüfte ich das Resultat durch die Vermengungsmethode. Ich glaubte dann, dafs die bei Verbindung des Kalks mit dem Wasser entwickelte Wärme schlecht bestimmt sey (§. 39), und wiederholte daher den Versuch. Die Resultate finden sich im §. 51. Um meine Ideen noch zu berichtigen, wollte ich die Wärmemenge kennen, die sich bei Verbindung des wasserfreien Chlorcalciums mit Wasser entwickelt. Das Resultat findet sich im §. 52.

50) Eine genaue Messung der Wärmemenge, die sich bei Sättigung einer Säure durch wasserfreien Kalk entwickelt, ist schwierig. Bei dem ersten Versuch, der mir eine zu starke Zahl gegeben hatte, wandte ich einen Ueberschufs von Kalk an; ich mufste also den Versuch wiederholen. Wendet man nur die streng erforderliche Menge Kalk an, so erhält man keine vollkommene Sättigung; der wasserfreie Kalk, mit einer Säure behandelt, wird hart, und widersteht stark. Ein kleiner Ueberschufs an Kalk giebt dasselbe Resultat; die Flüssigkeit bleibt noch sauer, selbst wenn der angewandte Kalk pulverförmig ist. Behandelt man diesen verhärteten Kalk mit Wasser, so giebt er sogleich eine alkalische Reaction.

Ich fand, dafs 22,5 Th. des Kalks, dessen ich mich bediente, zur Sättigung von 112,5 Salzsäure hinreichten. Ich machte den folgenden Versuch:

Kalk	23	135 . 0,61 = 82,35	
Säure	112,5		
Glas		9	
Apparat voll Wasser		7799,5	
		7890,85	

Temperatursteigerung = 2°,3

Dieſs giebt für das Atom [1]) 580,7.

51) Wasserfreier Kalk 25 } 133,5 . 0,61 = 83,8
Säure 112,5 }
Glas 9
Apparat und Wasser 7799,5
7892,3

Temperatursteigerung = 2°,4

Dieſs giebt für das Atom 606,1.

Die Flüssigkeit war noch schwach sauer.

52) Ich hoffte, dafs ich, wenn ich zugleich Wasser hinzufügte, was die Säure verdünnen und den Kalk weniger verhärten mufste, eine mehr der Wahrheit nahe kommende Zahl erhalten würde.

1) Die Flüssigkeit erwieſs sich noch sauer.

Kalk	25	287,5.0,77 = 221,4	
Wasser	150		
Säure	112,5		
Glas und Apparat		7808,5	
		8029,9	

Temperaturzunahme = 2°,4. Daraus 612.

Wir haben also die Zahlen:

580,7 ; 606,1 ; 612,0 ; Mittel 592,9

Allein (§. 48) 439,7 + 163,03 = 602,75.

53) Angew. Substanz. Entstand. Gemenge.

Kalk	51	$\dot{Ca}\dot{H}$ =	67.0,2 =	13,4
Wasser	200	Wasser =	184	184
	251		251	
Apparat und Wasser				7799,7
				7997,1

Temperaturzunahme 1°,45. Daraus 161,4.

54) Angew. Substanz. Entstand. Gemenge.

Wasserfreier Kalk	102	$\dot{Ca}\dot{H}$ =	134.0,2 =	26,8
Wasser	300		268	268
Schrot				5,4
Apparat und Wasser				7799,7
				8099,9

Temperatursteigerung = 2°,85. Daraus: 160,5.

Da das erhaltene Gemenge zu teigig war, so konnte es nicht genugsam umgerührt werden, um alle seine Wärme dem Calorimeter abzutreten. Diefs mufste nothwendig die erhaltene Zahl zu gering machen. Nach Auseinandernahme des Apparats zeigte das Thermometer für die Kalkmilch eine höhere Temperatnr als für das Wasser des Calorimeters.

Der Kalk, in dem er sich mit dem Wasser verbindet, entwickelt also:

167,2 (§. 39); 161,4 (§. 53); 160,5 (§. 34); Mittel 163,03.

Digitized by Google

55) Um die bei Verbindung von $CaCl$ mit $6\dot{H}$ entwickelte Wärme zu erfahren, mengte ich

geschmolz. Chlorcalcium	74,3 Grm.	
Wasser	300	
	374,3 . 0,719 =	269
Apparat, Wasser, Glas		7818
		8087

Die Dichte der Lösung war 1,16
Temperatur-Erhöhung $= 1°,5$
Diese Zahlen geben 227,3.

56) Derselbe Versuch, mit einem andern Calorimeter wiederholt, gab:

Wasserfr. Chlorcalcium	74,3	
Wasser	300	
	374,3 . 0,719 =	269
Der kupferne Apparat kam gleich		216,09 Wasser
Glas		21,11
Stück Kienholz 123,39 . 0,65		80,20
Wasser des Calorimeters		3925
	Gesammte Masse	4511,40

Dichte der aus dem Apparat genommenen Flüssigkeit, aräometrisch bestimmt, 1,165. — Temperatur der umgebenden Luft 17°,6. — Temperatur der Masse vor der Vermengung 15°. — Temperatur derselben nach der Vermengung 17°,9. — Temperatursteigerung $= 2°,9$. Daraus: 245,5.

Ich suchte diese Zahlen durch die Vermengungsmethode zu bestätigen (d. h. ohne Calorimeter); allein die erhaltene Zahl erwiefs sich viel zu gering (301). Diefs rührt davon her, dafs das wasserfreie Chlorid sich nicht rasch genug im Wasser löst, wodurch viel Wärme verloren geht.

Das Mittel aus beiden vorhergehenden Versuchen ist: 236,4.

Digitized by Google

57) Die Zahl 236,4 zeigt nicht alle Wärme an, denn Ca Cl entwickelt Wärme bei Verbindung mit 6 Ḣ; allein Ca Cl + Ḣ⁶ absorbirt welche vermöge seiner Auflösung. Um eine, wenigstens genäherte Idee von dieser Menge zu erhalten, machte ich einen Versuch:

Glas	40,75, entsprechend	7,74 Wasser
Wasser	250	
Ca Cl + Ḣ⁶	197,87	
	447,87 . 0,3908 =	175,0
		182,74.

Das Ganze hatte vor der Mengung die Temp.: 24°,8
nach der Lösung 11 ,5
Unterschied 13°,3.

Diefs giebt für das Atom Chlorcalcium eine Verminderung: 33,65.

Versuche mit Salpetersäure.

58) Die Versuche mit Salpetersäure wurden ganz auf dieselbe Weise gemacht. Die angewandte Säure hatte anfangs die Dichte 1,325.

Mittelst Mengung:

Wasser	500 Vol. (Cub. Cent.)
Kalilösung	300
Salpetersäure	100
	900 Vol.

Dichte der entstehenden Flüssigkeit = 1,14. Wärmecapacität 0,777.

Die ganze Masse 900 . 1,14 . 0,777 = 797,2
Glas 55
852,2.

Temperaturzunahme = 22°,4. Daraus für 1 At.: 419,5.

59) Wasser 700 Vol. (Cub. Cent.)
Kalilösung 150
Säure 50

900

Dichte = 1,075. Wärmecapacität = 0,797
Gesammte Masse 771,09
Glas 55

826,09.

Temperaturzunahme = 11°. Daraus: 399,4
Mittel beider Versuche 409,45.

60) Mit Natron.
Wasser 500 Vol. (Cub. Cent.)
Natronlösung 200 -
Säure 100 - von 1,325 Dichte

800 Vol. Dichte 1,12

Wärmecapacität 0,86
Gesammte Masse 770,56 + 55 = 825,5
Temperatursteigerung = 21°. Daraus: 410,9.

61) Wasser 700 Vol.
Natronlösung 200 -
Salpetersäure 100 - von 1,325

100 Vol. Dichte 1,1

Wärmecapacität = 0,928
Temperaturzunahme = 16°,9. Daraus: 409,2
Mittel aus beiden Versuchen 410,05.

Versuche mit Ammoniak.

62) Diese Versuche wurden im Calorimeter gemacht.
Salpetersäure 133
Ammoniak 184 } 321 . 0,726 = 233,04
Glas 26
Apparat voll Wasser 7799,7

8059,7

Temperaturzunahme = 2°,25. Daraus: 398,5.

Da die Masse des Calorimeters zu grofs war, so machte ich eine kleinere Masse, um gröfsere Temperaturveränderungen zu erhalten. Ich hatte überdiefs vernachlässigt, in meinem Tagebuch die umgebende Temperatur aufzuzeichnen, so dafs ich nach sechs Monaten nicht mehr im Stande war, zu sagen, welchen Grad von Zutrauen die angegebene Zahl besitze.

63) Die angewandte Säure hatte die Dichte 1,3216.

Säure	132 Th.	} 320	
Ammoniak	188 -		
Wärmecapacität	0,720.320	=	232,3
Glas			40
Apparat			220
Wasser			4100

Temperatur der umgebenden Luft 17°,5. Temperatur des Apparats anfangs =12°, zuletzt 16°. — Temperatur-Erhöhung =4°.

Berechnet man diese Data, so gelangt man zur Zahl 437,4, die nothwendig zu hoch ist: 1) weil der ganze Apparat unterhalb der umgebenden Luft geblieben ist; 2) weil das Innere des Apparats nicht auf dieselbe Temperatur wie die Masse des Calorimeters erkalten kann, und dadurch eine Wärmemenge in Rechnung zu nehmen kommt. Man kann also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs der in den Calorimeter zu bringende Apparat seine Temperatur nicht während des Versuchs geändert hat, und dafs die Temperaturzunahme nur auf den Rest des Calorimeters und auf das Wasser fällt. Man gelangt dann zur Zahl 407,8.

64) Bei Wiederholung dieses Versuchs mit derselben Menge Substanz wurde, nach Einbringung des Apparats in den Calorimeter, sorgfältig gewartet, bis anscheinend die Temperatur gleichförmig war.

Temperatur der umgebenden Luft =18°. Temperatur zu Anfange des Versuchs =15°,5; zu Ende 19°,2. Unterschied 3°,7.

Diese Zahlen geben 404,5.
Derselbe Versuch wiederholt, gab 400,8.

Es scheint mir, dafs die Flüchtigkeit des Ammoniaks, vermöge welcher die Verbindung mit der Säure beginnt, ehe selbst die beiden Flüssigkeiten vermischt werden, einen Wärmeverlust bewirken müsse.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen giebt 404,3.

Versuche mit Kalk.

65) Wasserfreier Kalk 34
Wasser zum Löschen desselben 150 } 317
Salpetersäure 133

Nach dem Versuch:

$\dot{Ca}\dot{H} = 2{,}3 . 0{,}2 = 0{,}46$
Lösung $= 314{,}7 . 0{,}67 = 210{,}84$
Glas 27
Apparat voll Wasser 7799
8037,30

Temperatur-Erhöhung $= 2°{,}6$ Daraus: 469,3.

Die Wiederholung des Versuchs mit gleichen Mengen gab die Temperatursteigerung $= 2°{,}6$.

Da ich über die Temperatur der angewandten Kalkmilch zweifelhaft war, wiederholte ich den Versuch mit gröfster Sorgfalt. Die Substanzen wurden in den nämlichen Mengen angewandt. Die Wärmecapacität der entstandenen Flüssigkeit fand sich $= 0{,}678$; die Temperaturzunahme $= 2°{,}55$. Diefs giebt: 450,6.

66) Der Versuch wurde nochmals wiederholt.
Kalk 34, Wasser 200, Säure 133.

Nach der Mengung:

$\dot{Ca}\dot{H}$ $3{,}23 . 0{,}2 = 0{,}44$
Lösung $364{,}77 . 0{,}72 = 262{,}6$
Glas 27
Apparat und Wasser 7799,7
8089,74

Temperaturzunahme $2°{,}45$. Daraus: 435,6.

67) Wir haben also:

459,3 ; 459,3 ; 450,6 ; 435,6 ; Mittel 451,2.

Da diese Versuche schon vor ziemlich langer Zeit gemacht wurden, so wollte ich das Resultat nochmals prüfen. Hier die Data. Kalk, Wasser zum Löschen und Säure wie im §. 65. Wir haben also nach dem Versuch:

$\dot{Ca}\dot{H}$	2,3.02	=	0,46
Lösung	314,7.0,67	=	210,84
Glas		=	40
Apparat voll Wasser		=	4320,00
			4571,3.

Temperatur der umgebenden Luft = 17°,1. Temperatur vor dem Versuch = 15°,1, nach demselben = 19°,25, also Zunahme 4°,15.

Diefs giebt: 451,7.

68) Zusammengefafst geben die angeführten Versuche folgende Tafel:

	$\dot{H}\ddot{S}$.	$\dot{H}^6\ddot{N}$.	$H^{12}HCl$.
$\dot{K}$ Aq	601	409	361
$\dot{N}$ Aq	605	410	368
NH^3 Aq	598	404	368
$\dot{Ca}$ Aq	642	451	436

In diese Tafel sind die Mittelwerthe ohne alle Berichtigung aufgenommen; einleuchtend ist indefs, dafs die drei ersten Zahlen in jeder Spalte einander gleich sind, da sie nicht mehr von einander abweichen als es die Beobachtungsfehler mit sich bringen.

Anlangend die Zahlen, welche die beim Kalk entwickelte Wärme ausdrücken, so sind sie alle zu grofs; allein es ist im §. 38 bewiesen, dafs diefs beim schwefelsauren Kalk von dem Wasser herrührt, welches der-

selbe bindet; so verhält es sich auch bei den beiden andern. Bis jetzt kann man also annehmen, dafs alle versuchten Salze eine gleiche Wärmemenge mit derselben Säure entwickeln. Daraus folgt, dafs, wenn die Ziffern in jeder senkrechten Spalte gleich sind für alle Basen, in jeder wagrechten Spalte zwischen den Zahlen, die von Einer Basis mit verschiedenen Säuren geliefert werden, ein constantes Verhältnifs besteht, und *dieſs Verhältniſs dasselbe ist für jede Base* (vorausgesetzt jedoch, das Salz sey neutral und wasserfrei). Man braucht also nur die von irgend einer Säure mit irgend einer Base entwickelte Wärme zu kennen, um die entweder von dieser Base mit allen übrigen Säuren oder von dieser Säure mit allen übrigen Basen entwickelte Wärme, je nachdem das eine oder andere dieser Verhältnisse noch nicht bekannt seyn sollte, zu bestimmen. Zwar könnte man einwenden, das Gesetz auf alle Basen anzuwenden, sey eine zu grofse Verallgemeinerung, und die Zahlen könnten wohl für gewisse Gruppen von Basen verschieden seyn. Allein es steht zu hoffen, dafs diese Aufgabe bald gelöst seyn werde.

Thermoneutralität.

69) Für jetzt erfordert eine andere Erscheinung unsere Aufmerksamkeit. Nimmt man zwei Lösungen neutraler Salze, die gleiche Temperatur haben, und durch gegenseitige Zersetzung zwei neue Salze erzeugen, so ändert sich die Temperatur nicht; ein anderes Mal ist die Temperaturveränderung kaum wahrnehmbar, so dafs neutrale, zusammengemengte Lösungen *thermoneutral* sind.

Die Erklärung ist ganz durch die obige Tafel gegeben. So giebt die Tafel

für	$\dot{C}a\ddot{\ddot{N}}$	451
-	$\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$	601
	Summe	1052.

Nach der Mengung hat man

für	$\dot{C}a\ddot{\dot{S}}+\dot{H}^2$	642
-	$\dot{K}\ddot{\dot{N}}$	409
	Summe	1051.

Wobei zu bemerken, dafs ich keine Ziffer berichtige. Nimmt man

$CaClAq$	$=436$	und	$\dot{C}a\ddot{\dot{S}}Aq$	$=642$
$\dot{K}\ddot{\dot{S}}$	$=601$	-	KCl	$=361$
	1037			1003

so zeigt sich ein Unterschied; allein die Ursache ist klar: es war vor dem Versuch mehr Wasser gebunden als nach demselben, und die Thermoneutralität ist nur dann vollkommen, wenn alle Bedingungen gleich sind, d. h. wenn zwei wasserfreie Salze zwei ebenfalls wasserlose Salze erzeugen, oder auch, wenn in beiden Fällen eine gleiche Menge Wasser gebunden wird.

70) Wir haben vorhin bei den Zahlen der Tafel vorausgesetzt, dafs alle Basen mit der nämlichen Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln, und dennoch können wir nicht annehmen, dafs ihre Verwandtschaften gleich seyen, indem die Thatsachen das Gegentheil beweisen. Man könnte also vermuthen, dafs die entwikkelte Wärme nicht das Maafs der Verwandtschaft sey, und das ist sicher die Aufgabe, die am meisten verdient unter richtigem Gesichtspunkt aufgefafst zu werden. Zu dem Ende ist zu bemerken, dafs die in der Tafel aufgeführten Zahlen nicht wirklich die durch Verbindung einer Säure mit einer Base entwickelte Wärme ausdrükken, sondern nur den Unterschied zwischen der vom Wasser und der von der Säure entwickelten Wärmemenge. Die Tafel lehrt, dafs dieser Unterschied für jede Säure eine constante Gröfse ist. Es bleibt also zu wissen, ob die Wärmemenge, die vom Wasser bei Verbindung mit

Digitized by Google

verschiedenen Basen entwickelt wird, gleich sey oder nicht.

71) Zuvörderst kann man, vom Gesetz der Thermoneutralität ausgehend, sich fragen, welchen Einfluſs auf dasselbe die eine oder andere der beiden Hypothesen von der Gleichheit oder Nichtgleichheit der entwikkelten Wärme ausüben würde. Klar ist zunächst, daſs die Thermoneutralität nicht gestört werden würde, wenn die entwickelte Wärme für alle Basen gleich wäre; denn das liefe darauf hinaus, zu allen Zahlen der Tafel eine gleiche Zahl hinzuzufügen. Allein sie würde auch nicht gestört seyn, wenn die Mengen verschieden wären. Denn fügt man, in dem obigen Beispiel, verschiedene Gröſsen zum Kali und zum Kalk hinzu, z. B. a und b, so ist die Summe der entwickelten Wärme in beiden Fällen vermehrt um die Gröſse $a+b$. Man hat offenbar:

Vor der Zersetzung.		Nach der Zersetzung.	
$a+\dot{K}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}$	$=601+a$	$a+\dot{K}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}$	$=410+a$
$b+\dot{Ca}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}Aq$	$=451+b$	$b+\dot{Ca}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}Aq$	$=642+b$
	$1052+a+b$		$1052+a+b$

Es ist also gewiſs, daſs die Thermoneutralität der Lösungen durch einen ungleichen Zusatz von Wärme nicht gestört seyn würde; und folglich kann uns die Thermoneutralität zu keinen Schluſs über die vom Wasser entwickelte Wärmemenge berechtigen. Man muſs also die Erfahrung befragen.

72) Im §. 54 haben wir gesehen, daſs die vom Kalk, beim Uebergange in den Hydratzustand, entwickelte Wärme, 163 ist, und im §. 20 führte ich an, daſs das Kali sich in mehren Verhältnissen mit Wasser verbinde.

Da ich mir wasserfreies Kali für den Augenblick nicht verschaffen konnte, so schmelzte ich das Hydrat.

Bei einer fast Rothglühhitze hörte die Wasserentwicklung vollständig auf, und das Kali erschien als eine

ganz durchsichtige Flüssigkeit. Es wurde darauf auf eine Metallplatte ausgegossen und in einem recht trocknen Glase aufbewahrt. Gewöhnlich nimmt man an, das so behandelte Kali sey $\dot{K}\dot{H}$. Zwei vorläufige Versuche, nach der Mengungsmethode ausgeführt, gaben für's Minimum 303 und für's Maximum 344.

Ich glaube, die wahre Zahl liegt zwischen diesen Extremen. Für den Augenblick braucht man nur zu wissen, dafs das Kalihydrat, $\dot{K}\dot{H}$, und um so mehr das wasserfreie Kali, mit Wasser weit mehr Wärme entwikkelt als der wasserfreie Kalk. Es ist also einleuchtend, *dafs die mächtigste Base auch die ist, welche bei ihrer Verbindung die meiste Wärme entwickelt.*

Constitution der schwefelsauren Salze.

73) Bisher haben wir untersucht, was bei Bildung von Neutralsalzen vorgehe. Nicht minder Interesse bietet das Studium der sauren Salze dar, besonders seit den schönen Untersuchungen von Graham. Wir kennen vom Kali zwei saure Sulfate, $\dot{K}\ddot{S}^2$ und $\dot{K}\ddot{S}^2\dot{H}^2$. Zunächst fragt es sich hier, in welchen Verhältnissen diese beiden Salze zu einander stehen? — Jedermann ist über das erstere einverstanden; man vergleicht es mit dem sauren chromsauren Kali, $\dot{K}\ddot{C}r^2$. Graham geht sogar weiter; er glaubt, die von H. Rose entdeckten Verbindungen der Chloride mit der wasserfreien Säure gehören zu derselben Klasse, wie $K\dot{C}l+\ddot{S}$.

Anlangend die Zusammensetzung des zweiten dieser Salze, so sind die Meinungen getheilt. Berzelius betrachtet es als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Wasser, als $\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}$. Graham legt diesem Salze eine andere Constitution bei. Dieser geschickte Denker hat entdeckt, dafs die Salze, besonders die schwefelsauren, nicht alles Wasser, welches sie enthalten, mit gleicher Kraft zurückhalten, dafs z. B. beim $\dot{Z}n\ddot{S}\dot{H}+6\dot{H}$

Digitized by Google

eine Temperatur von 100° zur Vertreibung der 6 Atome hinreicht, das letzte Atom aber erst bei 237°,7 verjagt wird. Durch Zusatz von schwefelsaurem Kali bildet es $\dot{Zn}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+6\dot{H}$, welches alles Wasser bei 121°,1 abgiebt. Daraus schliefst Graham, dafs das schwefelsaure Kali genau dasjenige Atom Wasser ersetzt habe, welches mit gröfserer Kraft gebunden war; weshalb er dann dieses, zur besseren Bezeichnung, *salinisches Wasser* nennt Ueberdiefs wissen wir, dafs die freien Säuren meistens das letzte Atom Wasser mit weit mehr Kraft zurückhalten und es nur gegen eine Base abgeben. Daher der Name *basisches Wasser* zur Bezeichnung des ersten Atoms Wasser. Nach Graham ist das Bihydrat der Schwefelsäure zusammengesetzt aus schwefelsaurem Wasser und einem Atom Wasser $=\dot{H}\dddot{S}+\dot{H}$; und, wenn man das salinische Wasser durch schwefelsaures Kali ersetzt, hat man nach ihm: $\dot{H}\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}$, die Zusammensetzung des sauren schwefelsauren Kali [1]). Diese Formel ist also wesentlich verschieden von der ersteren, und giebt nicht einmal genau all den Unterschied, der zwischen den beiden Betrachtungsweisen besteht.

74) Diese letzte Ansicht betrachtet also $\dot{H}$ und $\dot{K}\dddot{S}$ als Aequivalente, vermöge der Stelle, die sie in einigen Verbindungen einnehmen. Wenn ich nach gewöhnlichen Analogien der Chemie frage: Können aber diese beiden Substanzen aequivalent seyn? so antworten sie: Ja; das schwefelsaure Kali, hinzugefügt, verbleibt, wegen seiner Feuerbeständigkeit, in der Verbindung, und das Wasser, als die flüchtigere Substanz, überläfst ihn seine Stelle. Richtet man aber dieselbe Frage an die Thermochemie, so antwortet sie positiv mit *Nein*. Die beiden Substanzen können nicht als Aequivalente in dieser Verbindung betrachtet werden.

Wenn $\dot{K}\dddot{S}$, bei Hinzufügung zu $\dot{H}\dddot{S}\dot{H}$, nichts thäte

1) *Elements of chemistry*, *p.* 328.

als das zweite Atom Wasser in der Verbindung zu ersetzen, so würde keine Wärme entwickelt werden. Macht man aber den Versuch, so findet man eine beträchtliche Entwicklung, — die man also nicht in Rechnung gezogen hat. Hier wird jedoch dem Leser wahrscheinlich ein Einwurf beifallen, der nämlich, dafs die Schwefelsäure sich mit mehr als zwei Atomen Wasser verbindet, und dafs das zweite Wasseratom, indem es vom schwefelsauren Kali verdrängt wird, zum dritten Wasseratom wird, und deshalb eine Wärmemenge, wie im §. 20 angegeben, entwickelt.

Dieser Einwurf zerfällt aber in sich; denn wenn man zu $\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}$ ein Atom Wasser hinzufügt, findet keine Wärmeentwicklung statt. Es wird also einleuchten, dafs in dem sauren wasserhaltigen Sulfat das neutrale Sulfat nicht das zweite Atom Wasser ersetzt, und also die Formel $\dot{H}\ddot{S}+\dot{K}\ddot{S}$ nicht mehr angenommen werden kann.

75) Allein, drückt die Formel $\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S}$ die wahre Constitution der Substanz aus? Ich glaube auch dieses nicht. Vermischt man $\dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{H}\ddot{S}$, so findet eine Wärme-Entwicklung statt; allein es ist schwer diefs geradezu zu messen, da das Gemenge erstarrt, nicht homogen wird, und die Mittheilung der Wärme zu langsam geschieht. Man gelangt aber auf indirectem Wege zur Bestimmung dieser Gröfse, wenn man den Satz von der Constanz der Summen entwickelter Wärme zum Grunde legt.

Man bringe gepülvertes $\dot{K}\ddot{S}^2$ in den inneren Apparat des Calorimeters, und stelle darin ein Gefäfs mit Ammoniak. Man bewirke die Mengung und bestimme die Wärme-Entwicklung, wie es bei allen früheren Versuchen geschehen. Nach dem Versuch bleibt neutrales Sulfat im Calorimeter, und zwar wegen seiner geringen Löslichkeit, in Pulverform, während die Flüssigkeit ein Ge-

Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak enthält.

Hier die Ergebnisse des Versuchs:

Saures Sulfat 77, Ammoniak 94, Apparat 232, Wasser 4100.

Nach dem Versuch:

Neutrales unlösliches Sulfat	51.0,169 =	8,169
		60
Ammoniakflüssigkeit	120.0,0 (angenähert)	222
		4100
	Gesammtmasse	4390
Temperaturzunahme = 2°,3. Daraus		406.

Dieſs Resultat ist leicht auszulegen. Die Wärmemenge von $\dot{H}\ddot{S}$ bei Sättigung eines Alkalis ist 601. Dieselbe Säuremenge, nach vollständiger Sättigung (Verdünnung) mit Wasser, entwickelt bei der Sättigung mit Alkali nur 407. Im vorliegenden Fall fällt die entwickelte Wärme ganz mit dieser Zahl zusammen. Daraus folgt, daſs $\dot{K}\ddot{S}$, bei Verbindung mit $\ddot{S}$, so viel Wärme entwickelt als diese möglicherweise mit Wasser entwickeln kann, also weit mehr als es das zweite Wasseratom für sich kann. Alle bei Bildung von $\dot{K}\ddot{S}^2$ entwickelte Wärme besteht also aus folgenden Gröſsen:

$\dot{K}$ entwickelt bei Verbindung mit Wasser	x
$\ddot{S}$ entwickelt bei Verbindung mit Wasser	510
$\dot{K}$ und $\ddot{S}$, beide mit Wasser verdünnt, bei gegenseitiger Verbindung	407
	$x+917$
$\dot{K}\ddot{S}$ bei Verbindung mit $\ddot{S}$	510.

Stellen wir die Zahlen, welche die entwickelten Wärmemengen bezeichnen, zwischen die Substanzen, die sie entwickeln, so haben wir $\dot{K}\,x+917\,\ddot{S}\,510\,\ddot{S}$.

Digitized by Google

76) Um bestimmt zu wissen, welchen Platz dem Wasser in dem sauren Salze beizulegen, müfste man die von demselben entwickelte Wärmemenge kennen; allein diese zu bestimmen, ist, wegen ihrer Kleinheit, sehr schwierig. Nennen wir sie für jetzt y; da y sehr gering ist, so wird die Verbindung seyn:

$$\dot{K}\,x + 917\,\ddot{\dot{S}}\,510\,\ddot{\dot{S}}\,y\,\dot{H}.$$

Das wasserfreie Salz ist also $\dot{K}\ddot{\dot{S}}$, das wasserhaltige: $\dot{K}\ddot{\dot{S}}^2 + \dot{H}$, und so sehen wir verschwinden, was in der Ansicht, diese beiden Substanzen als zwei verschiedenen Klassen angehörig zu betrachten, Widersprechendes lag. Sie sind verschieden wie ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Salz, aber nicht wie zwei verschiedenartig constituirte Salze.

77) Aus dem Vorherigen sieht man, dafs die Kenntnifs der entwickelten Wärmemengen ein unumgängliches Element wird, um uns von dieser oder jener Substanz eine Idee zu machen. Man fragt sich, welches Verhältnifs zwischen den Gröfsen $x + 917$ und 510 und y besteht. Man sieht die dringende Nothwendigkeit einer guten Bezeichnung, die der Wissenschaft denselben Dienst leistete, wie die von Hrn. Berzelius eingeführten Formeln.

VII. *Ueber die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen; von Hrn. Hefs.*

(Aus einem Briefe des Verf. an Hrn. Arago. — *Compt. rend. T. X p.* 761.)

Wenn man das Gesetz der vielfachen Verhältnisse [1]) auf Dulong's Untersuchungen anwendet, so sieht man

1) Das Gesetz: dafs die von verschiedenen Verbindungen der nämlichen Stoffe entwickelten Wärmemengen in einfachen und multiplen Verhältnissen stehen. S. Annal. Bd. XXXXVII S. 210. *P.*

sogleich, dafs die durch Verbrennung der Kohle entwikkelte Wärme diesem Gesetze folgt, und man findet, dafs, bei Bildung von Kohlensäure, die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge sich zu der vom zweiten entwickelten wie 3 : 2 verhält. Ein ähnliches Verhältnifs findet man bei den beiden Kupferoxyden. Wenden wir diefs auf die Verbrennung der Kohle in Hohöfen an, so finden wir, dafs zwei Atome Sauerstoff, zur Erzeugung von Kohlenoxyd verwandt, 6° Wärme entwickeln, während sie, zur Bildung von Kohlensäure angewandt, nur 5° entwickeln würden. Man kann sich fragen, warum nicht das Eisenoxyd, gemengt mit Kohle und an einem Punkt stark erhitzt, die Verbrennung der Kohle zu bewirken fortfahre, und sich dabei zu Eisen reducire? Nehmen wir für die vom Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Eisen entwickelte Wärme ein ähnliches Verhältnifs wie für die Kohle an, so finden wir, wenn das Eisenoxyd $=2Fe+O$ ist, die gesammte, von drei Atomen Sauerstoff entwickelte Wärme $=8°$, während diese drei Atome, zur Bildung des Oxyduls verwandt, 9° Wärme entwickelt haben würden. Sie enthalten also nicht mehr als $\frac{1}{9}$ der disponiblen Wärme, und diefs scheint unzureichend, das Gemenge in der erforderlichen Temperatur zu erhalten. Das Resultat ist hier nicht sehr hervorstechend, da die Zahl der Sauerstoffatome sehr beschränkt ist. Allein betrachten wir das Schiefspulver oder ein Gemenge von Salpeter und Kohle. Warum verbrennt es so leicht? Wir werden für die Salpetersäure eine analoge Reihe wie die obige annehmen. Es sey die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge 16°, die vom zweiten 8°, die vom dritten 4°, vom vierten 2°, vom fünften 1°. Die Summe der entwickelten Wärme würde also 31° seyn, während die gesammte Wärme 5×16 oder 80° wäre. Die Verbindung enthält also noch $\frac{5}{8}$ der Wärme dispo-

nibel, die uns, ziehen wir noch die dem Ueberschu der Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff üb die des Stickstoffs entsprechende Wärme in Betrac hinreichend die bei der Verbindung des Gemenges en wickelte Wärme erklärt. Ein Fall, der, sicher zu l sen, sich häufig darbietet, ist der, zu wissen, ob ei drei atomige Verbindung, z. B. $\dot{\ddot{M}}n$, sey $R+2O$ od $RO+O$. Bei allen chemischen Verbindungen vernac lässigt man gewöhnlich, auf die verbrauchten Wärm mengen Rücksicht zu nehmen. Wir glauben z. B. di Darstellung des Sauerstoffs durch die Gleichung:

$$\dot{\ddot{M}}n+\dot{H}\dot{\ddot{S}}=Mn\dot{\ddot{S}}+O+\dot{H}$$

genügend erklärt zu haben. Wären diese Formeln di richtige Auslegung des Phänomens, so würde die zu Bewirkung der Zersetzung erforderliche Wärme constan seyn vom Anfange bis zu Ende der Operation; dem is aber nicht so. Man braucht nur den Versuch mit eine Weingeistlampe anzustellen, die eine gute Regulirun der Wärme gestattet, und man wird finden, dafs di Operation in zwei sehr deutlich verschiedene Periode zerfällt. Man erhält zunächst

$$2\dot{\ddot{M}}n+3\dot{H}\dot{\ddot{S}}=\dot{\ddot{M}}n\dot{\ddot{S}}^{3}+\dot{H}+O+2\dot{H},$$

d. h. es entwickelt sich nur ein Viertel vom Sauerstof des Hyperoxyds ($\dot{\ddot{M}}n$). Verstärkt man nun die Hitze bedeutend, so erhält man noch genau dieselbe Sauerstoff- menge wie zuerst, plus wasserhaltige Schwefelsäure, und man hat zuletzt: $\dot{\ddot{M}}n\dot{\ddot{S}}^{3}+\dot{H}=2Mn\dot{\ddot{S}}+\dot{H}\dot{\ddot{S}}+O$.

Das zweite, oben aufgestellte Gesetz [1]) führt uns zu nicht minder interessanten Resultaten. Hr. Ure hat im *Athenaeum*, 1839, No. 620, die Untersuchungen über die von mehren Steinkohlen entwickelte Wärmemengen

1) Bei jeder Verbindung, mag sie direct oder indirect und stufenweise zu Stande kommen, wird eine constante Wärmemenge entwickelt. S. Annal. Bd. L S. 392. *P.*

Digitized by Google

bekannt gemacht. Aus diesen Versuchen zieht er den Schluſs, daſs die bisher gewöhnlich angewandte Methode, den Nutzeffect eines Brennmaterials durch die zu seiner Verbrennung erforderliche Sauerstoffmenge zu messen, verworfen werden muſs. Ure findet, daſs eine Steinkohle desto weniger Wärme giebt, jemehr Wasserstoff sie enthält, und dieſs schreibt er der Bildung von Dämpfen zu, die einen Theil der Wärme absorbiren. Ich schätze diesen Versuch desto mehr, als der Verfasser, welcher die Ursache desselben nicht kennt, eine offenbar falsche Erklärung giebt, da, abgesehen von fremden Stoffen, die vollständige Verbrennung nur Gase liefert. Die Sache verhält sich so: Da die Summe der Wärme, die einer gewissen, bei der Verbrennung gebildeten, Menge von Wasser und Kohlensäure entspricht, *constant* ist, so leuchtet ein, daſs, wenn der Wasserstoff zuvor mit Kohlenstoff verbunden war, diese Verbindung nicht ohne Wärme-Entwicklung geschehen konnte. Diese schon eliminirte Wärme kann sich also in der durch die vollständige Verbrennung entwickelten Wärmemenge nicht mehr vorfinden. Daraus folgt die für die Praxis sehr einfache Regel: *Ein zusammengesetzter Brennstoff entwickelt immer weniger Wärme als seine Bestandtheile, einzeln genommen.*

Ein Blick auf Dulong's Versuche reicht hin, uns zu überzeugen, daſs sie sehr gut dieser Auslegung fähig sind. Wenn wir einst die bei Verbindung mehrer Elemente entwickelten Wärmemengen besser kennen, wird die bei Verbrennung einer organischen Substanz entbundene Wärme ein wichtiges Element, welches uns zu einer tieferen Kenntniſs von deren Constitution führen wird. Ich habe die volle Ueberzeugung, daſs wir nicht eher eine genaue Idee von den chemischen Erscheinungen haben werden, als bis wir dahin gelangen, in unseren Formeln die Wärmebeziehungen so anzuge-

Digitized by Google

ben, wie es mit den wägbaren Atomen der Fall ist; wenigstens verspricht uns die Thermochemie noch verborgene Verwandtschaftsgesetze aufzudecken.

VIII. *Ueber die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs und des Kohlenoxyds; von Ebelmen.*

(*Compt. rend. T. XI p.* 346.)

Bei Mittheilung einiger Resultate über die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme macht Hr. Hefs die Bemerkung, dafs die von ihm aus denselben abgeleiteten Gesetze auf Dulong's Untersuchungen, was die Verbrennung des Kohlenstoffs betrifft, anwendbar seyen und dafs, bei dieser Verbrennung, die vom ersten Sauerstoffatom entwickelte Wärmemenge sich zu der vom zweiten entwickelten Menge verhalte wie 3 : 2. Nimmt man also mit Hrn. Hefs an, dafs die bei einer Verbindung entwickelte Wärme constant sey, diese Verbindung mög direct oder indirect und stufenweise zu Stande kommen, so mufs man schliefsen, dafs die Kohlensäure, bei Umwandlung in Kohlenoxyd, Wärme entwickle, da Atome Sauerstoff, zur Bildung von Kohlenoxyd verwand 6 Wärme entwickeln, während sie, zur Bildung von Kohlensäure angewandt, nur 5 entwickeln würden. Da die von Hrn. Hefs gemachten Folgerungen sehr wichtig sin für die Erklärung der Vorgänge bei Hohöfen, so woll ich die denselben zum Grunde liegenden Rechnunge prüfen, und fand, dafs dabei ein Fehler begangen se und die daraus hervorgehenden Resultate den angegebenen geradezu widersprechen.

Nimmt man das Mittel aus den vier Versuchen Dulong's über die Verbrennung der Kohle, so findet m

dafs 1 Liter Kohlendampf, bei seiner vollständigen Verbrennung, 7858 Wärme-Einheiten giebt [1]). Vergleicht man diese Zahl mit der von Despretz erhaltenen (7815 Einheiten auf 1 Gewichtstheil Kohle), so sieht man offenbar, dafs Dulong angenommen, die Kohlensäure enthalte $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf und 1 Vol. Sauerstoff, verdichtet zu Einem Volum, da bei dieser Annahme 1 Liter Kohlendampf 1,018 Grm. wiegen würde.

Ein Liter Kohlendampf erzeugt also, durch seine Verbrennung, 2 Liter Kohlensäure, und entwickelt 7858 Wärme-Einheiten.

2 Liter Kohlenoxyd nun, die 1 Liter Kohlendampf enthalten, verbrauchen 1 Liter Sauerstoff, und geben, verbrannt, 2 Liter Kohlensäure und 6260 Wärme-Einheiten.

Die Wärmemenge, die bei Umwandlung von 1 Liter Kohlendampf in Kohlenoxyd entwickelt wird, beträgt also nur 1598 Einheiten oder 0,2034 von der Gesammtmenge der durch vollständige Verbrennung der Kohle entwickelten Wärme. Die bei Verbindung des ersten Sauerstoffatoms entwickelte Wärmemenge verhält sich zu der bei Verbindung des zweiten entwickelten wie 0,257 : 1 oder fast genau wie 1 : 4.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich leicht die Temperatur-Erniedrigung, welche die Kohlensäure, die reine, bei Umwandlung in Kohlenoxyd erleiden mufs. Ein Liter Kohlensäure enthält $\frac{1}{2}$ Liter Kohlendampf, dessen vollständige Verbrennung 3929 Wärme-Einheiten giebt. Ein Liter Kohlensäure löst $\frac{1}{2}$ Liter Kohlendampf und giebt 2 Liter Kohlenoxyd, dessen Verbrennung 6260 Einheiten giebt.

Es werden also 10189 Wärme-Einheiten entwikkelt. Da nun im Ganzen 1 Liter Kohlenstoffdampf verbrannt wird, so kann dessen Verbrennung nur 7858 Wärme-Einheiten liefern. Der Unterschied 2331 drückt also die Wärmemenge aus, die von Einem Liter Koh-

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 461.

Digitized by Google

lensäure, bei Umwandlung in 2 Liter Kohlenoxyd, absorbirt und latent gemacht worden ist.

Die 2 gebildeten Liter Kohlenoxyd wiegen 2,514 Grm. Da, nach De la Rive und Bérard, die spec. Wärme dieses Gases =0,2884, so findet man, dafs 2 Liter, bei Abkühlung um 1°, eine Wärmemenge =2,514 ×0,2884=2,727 entwickeln. Die Temperatursenkung, welche aus der Absorption von 2331 Einheiten latent gewordener Wärme hervorgehen mufs, wird also seyn $\frac{2331}{0,727}$ =3206°.

Diese Rechnungen setzen voraus, dafs die bei der Verbindung entwickelte Wärmemenge dieselbe sey, die Verbindung mag geradezu oder stufenweise geschehen. Diefs, von Hrn. Hefs aufgestellte Gesetz scheint übrigens allen Analogien gemäfs zu seyn. Der Irrthum, in den Hr. H. verfallen, rührt daher, dafs er in der Kohlensäure 1 Vol. Kohlendampf und 1 Vol. Sauerstoff verdichtet zu 1 Vol. angenommen; diefs giebt für den Kohlendampf eine halb so grofse Dichte wie die von Dulong angenommene.

IX. *Einige Untersuchungen über die specifische Wärme;*
von den HH. De la Rive und Marcet [1]).

(*Bibl. univers. T. XXVIII p.* 360 (August 1840). — Eine in der Genfer Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte vorgelesene Abhandlung).

Zu mehren Malen haben wir die Gesellschaft mit einigen Untersuchungen über die specifische Wärme der

1) Wir rechneten noch nicht darauf, die vorliegenden Untersuchungen zu veröffentlichen; wir wollten warten bis wir die schon vor einigen Jahren angestellten Versuche mit vollkommneren Apparaten

Digitized by Google

Gase unterhalten [1]). Die Resultate, zu denen wir gelangten, sind seitdem, wenigstens in einigen Punkten, von verschiedenen Physikern bestritten, namentlich von Dulong [2]). Dieser Physiker hat in einer wichtigen Abhandlung durch eine höchst sinnreiche, aber zugleich sehr indirecte Methode erkannt, dafs die einfachen Gase wirklich, wie wir bewiesen hatten, eine gleiche specifische Wärme besitzen, dafs diefs aber bei den zusammengesetzten Gasen nicht der Fall ist. Neue Untersuchungen, angestellt nach einem ganz anderen Princip als die früheren, haben uns in der That gezeigt, dafs es unter den zusammengesetzten einige giebt, z. B. ölbildendes Gas und Kohlensäure, die, bei gleichem Volum, nicht gleiche specifische Wärme haben wie die einfachen Gase. Zugleich haben wir die Gleichheit der specifischen Wärme bei gleichem Volum sowohl für einfache Gase als auch für einige der zusammengesetzten, die ohne Volumsveränderung aus der Verbindung einfacher hervorgehen, durch unser neues Verfahren nachgewiesen [3]).

Wir waren beschäftigt, das Gesetz der specifischen Wärme für die übrigen zusammengesetzten Gase und die

wiederholt und vervollständigt hätten. Unglücklicherweise ist unsere Arbeit durch die Zeit, welche die Construction unserer, besonders für die Gase und Dämpfe empfindlichen und complicirten Apparate erforderte, verzögert worden. Allein die Ankündigung der Abhandlung des Hrn. Regnault über denselben Gegenstand (Ann. Bd. LI S. 44 und 213) hat uns bewogen, mit der Veröffentlichung desjenigen Theils unserer Arbeit, den wir schon vor mehr als fünf Jahren beendigten, nicht länger anzustehen, und ihn so zu geben, wie er im Juni 1835 der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf mitgetheilt wurde. Wir haben in einem Nachtrag einige Versuche über die specifische Wärme der Kohle und des Diamants hinzugefügt.

1) Annalen, Bd. X S. 363.

2) Annalen, Bd. XVI S. 442.

3) Man sehe in dem Zusatz *A* am Schlufs der Abhandlung die Beschreibung des Apparats und die Tafel der Resultate.

Digitized by Google

Beziehung zwischen dieser specifischen Wärme und der der einfachen Gase aufzusuchen, als wir bald gewahrten, dafs wir, um zu einem allgemeinen Resultat zu gelangen, den Gegenstand höher auffassen und uns nicht auf das Studium der gasigen Substanzen beschränken müfsten. Die Anzahl der letzteren ist so gering, dafs es, wenn man sich auf sie allein beschränkt, schwer hält, zu recht allgemeinen Gesetzen zu gelangen. Ueberdiefs ist es von grofser Wichtigkeit, sie unter dem Gesichtspunkt, der uns beschäftigt, mit starren und flüssigen Körpern zu vergleichen, um auszumitteln, welchen Antheil der physische Zustand der Substanz (Starrheit, Flüssigkeit, Gasförmigkeit) an den Wärmeerscheinungen nimmt.

Es schien uns anfangs, dafs wir in den früheren Arbeiten hinreichende Zahlenbestimmungen über die specifische Wärme der starren und flüssigen Körper finden würden. Allein eine aufmerksame Prüfung dieser Resultate zeigte uns bald, dafs sie, bis auf einige Ausnahmen, wenig Vertrauen verdienen. Die Verschiedenartigkeit der angewandten Methoden, die Unvollkommenheit der Instrumente und besonders der benutzten Thermometer sind Umstände, welche die geringe Uebereinstimmung zwischen ihnen erklären, und die Unmöglichkeit, sie zur Aufstellung von Gesetzen anzuwenden, darthun. Es giebt kaum mehr als die von Dulong und Petit aufgestellte Tafel der specifischen Wärme von 13 bis 16 Substanzen, auf welche man volles Vertrauen setzen könnte. Es ist diese Tafel, aus welcher die eben genannten Physiker das merkwürdige Gesetz aufstellten, dafs alle chemischen Atome der einfachen Körper gleiche specifische Wärme haben.

Seit Dulong und Petit sind verschiedene Physiker mit Bestimmungen ähnlicher Art und der Aufsuchung des Gesetzes der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper beschäftigt gewesen. Besonders hat Hr. Avogadro interessante Abhandlungen über diesen Gegen-

Digitized by Google

stand veröffentlicht; allein die Gesetze, die er aufgestellt, scheinen uns zu verwickelt, und die Bestimmungen, auf denen sie beruhen, noch zu unsicher und zu wenig zahlreich, als dafs man sie ohne neue Untersuchungen annehmen könnte.

Wir haben es also unternommen, die specifische Wärme derjenigen starren Körper, einfachen sowohl als aus starren Elementen zusammengesetzten, mit denen Dulong und Petit sich nicht beschäftigten, so genau als wir es vermochten zu bestimmen; wir hoffen dann zu den flüssigen einfachen Körpern, dann zu den flüssigen und starren Verbindungen, von deren Elementen wenigstens eins flüssig ist, überzugehen und so zurückzukehren zu den Gasen und gasigen Verbindungen, so wie zu denen, in welche wenigstens ein gasiges Element eintritt.

Es ist nur erst das Resultat einer kleinen Anzahl von Untersuchungen, welches wir der Gesellschaft mittheilen; allein, da unsere Untersuchungen das wichtige Gesetz von Dulong und Petit zu bestätigen und schon einiges Licht mehr auf die Aufgabe von der specifischen Wärme zu werfen scheinen, so schienen sie uns den Gegenstand einer Mittheilung abgeben zu können.

Die Methode, bei welcher wir nach verschiedenen Versuchen stehen geblieben sind, ist diejenige, welche unter den Händen von Dulong und Petit so guten Erfolg hatte, nämlich die Abkühlungsmethode. Nur haben wir, bei Anwendung dieser Methode, das Verfahren der beiden Physiker in einigen Punkten abgeändert. Der Apparat, dessen wir uns bedienten, ist leicht zu begreifen. Man braucht ihn nur zu sehen; wir enthalten uns also ihn näher zu beschreiben, um nicht unnöthigerweise zu lang zu werden [1]).

Hier in einigen Worten das Resultat unserer ersten

1) Man sehe am Schlusse der Abhandlung in dem Zusatz *B* die Beschreibung des Apparats und die Tafel der Resultate.

Digitized by Google

Versuche. Vier einfache Körper, deren specifische Wärme noch nie bestimmt worden, haben uns Resultate gegeben, die ziemlich gut mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz übereinstimmen, nämlich *Kadmium*, *Selen*, *Molybdän* und *Wolfram*. Sie wurden mit vieler Sorgfalt dargestellt, und wir halten sie für vollkommen rein; die beiden letzten wurden von Hrn. Melly aus der Reduction ihrer Oxyde durch Wasserstoff erhalten. Dieser Umstand ist wichtig; denn die Gegenwart einer geringen Menge Kohle kann die Resultate auffallend abändern. So z. B. haben wir für die specifische Wärme des *Kobalts* 0,1172 erhalten, während Dulong und Petit sie =0,1498 fanden, und das Kobalt nicht anders unter ihr allgemeines Gesetz bringen konnten, als in der Annahme einer weit geringeren Zahl, nämlich 246, für dessen Atomgewicht, was indefs nicht mit den chemischen Analysen stimmt. Die von sämmtlichen Chemikern angenommene Zahl 369 stimmt wohl mit dem Resultat, das wir erhielten, als wir ein durch Wasserstoff reducirtes Kobalt anwandten, statt eines durch Kohle reducirten, wie es Dulong und Petit gethan.

Da die Kohle eine weit gröfsere specifische Wärme als die meisten Metalle besitzt, so braucht bei Reduction der letzteren nur eine kleine Menge von ihr zurückzubleiben, um deren specifische Wärme auffallend zu ändern.

Was die specifische Wärme der Kohle selbst betrifft, so haben wir sie =0,165 gefunden, eine Zahl, die keineswegs mit deren Atomgewicht übereinstimmt; denn zu einer solchen Uebereinstimmung wäre eine drei Mal gröfsere specifische Wärme erforderlich. Wäre es nicht möglich, dafs diefs von unserer Unkenntnifs des wahren Atomgewichts der Kohle herrührte, in Folge der Unmöglichkeit, sie in Dampfgestalt zu versetzen? Wie dem auch sey: diese Substanz ist so schwierig vollkommen rein zu erhalten, dafs man immer einige Fehler in den

Digitized by Google

Resultaten befürchten mufs; allein diese Fehler können nur im Plus liegen, denn es ist vor Allem Wasserstoff, was der Kohle beigemengt bleiben könnte, und dieser erhöht ihre specifische Wärme. Die von uns angewandte Kohle war durch Verkohlung von Zucker erhalten. Hr. Avogadro hat für die Kohle 0,24 erhalten, eine beträchtlich höhere Zahl, als uns der Versuch geliefert hat.

Von den zusammengesetzten starren Körpern, deren specifische Wärme wir schon bestimmt haben, erwähnen wir nur folgende: zunächst die *Sulfure* von *Eisen*, *Antimon*, *Molybdän* und *Quecksilber*. Alle gaben eine specifische Wärme, höher als die mittlere specifische Wärme ihrer Elemente. Wir wagen noch nicht, das Gesetz zwischen ihrer atomistischen Zusammensetzung und ihrer specifischen Wärme aufzusuchen, wir werden damit warten, bis wir eine gröfsere Zahl von Resultaten vereinigt und vor allem die Bestimmung der specifischen Wärme flüssiger Verbindungen vollendet haben werden. Von letzteren scheinen uns bereits einige demselben Gesetze unterworfen; wir erwähnen nur der *Schwefelsäure*, deren specifische Wärme =0,349 gefunden wurde [1]).

Wir können nicht schliefsen, ohne nicht noch eine recht sonderbare Thatsache anzuführen, nämlich die Verschiedenheit in der specifischen Wärme der *weifsen* und der *glasigen arsenigen Säure*. Man weifs, dafs diese beiden Verbindungen einen merkwürdigen Fall von Isomerie darbieten, und nur durch ihre physischen Eigenschaften, wie Durchsichtigkeit, Härte u. s. w. von einander abweichen. Die erstere hat die specifische Wärme =0,1309, die letztere =0,1320. Dieser Unterschied ist grofs genug, um ihn nicht einem blofsen Beobachtungsfehler zuzuschreiben. Er würde beweisen, dafs man sich bei zusammengesetzten Körpern, was ihre specifische Wärme betrifft, nicht blofs auf ihre chemischen Eigenschaften

1) Siehe im Zusatz *C* am Ende des Aufsatzes die Tafel von den Resultaten bei flüssigen Substanzen.

Digitized by Google

beschränken darf, sondern auch ihre physikalischen Eigenschaften berücksichtigen mufs.

Zusammengefafst geht aus diesem ersten Theil unserer Arbeit hervor:

1). Dafs die einfachen Körper, deren spec. Wärme nicht oder nicht gut bestimmt worden war, dem Dulong-Petit'schen Gesetz zu folgen scheinen, nämlich, dafs chemisch aequivalente Mengen einfacher Stoffe eine gleiche specifische Wärme haben.

2) Dafs der Kohlenstoff allein eine weit geringere specifische Wärme besitzt, als er nach seinem Atomgewicht, so wie es jetzt angenommen wird, haben müfste.

3) Dafs die einfachen Gase, gleichwie die zusammengesetzten, bei gleichem Volumen eine gleiche specifische Wärme haben, dafs es aber unter den zusammengesetzten Gasen einige giebt, die eine andere specifische Wärme besitzen.

4) Dafs das Gesetz für die specifische Wärme zusammengesetzter Körper, gasiger, flüssiger wie starrer, noch aufzufinden ist. Und das ist die Untersuchung, auf welche wir unsere Kräfte richten werden.

Zusatz A. — Specifische Wärme der Gase.

Hier die Beschreibung des Apparats und die Einzelheiten des zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase angewandten Verfahrens.

Ein cylindrisches Gefäfs aus sehr dünnem Kupfer, 37 Millim. hoch und 33 weit, enthält in der Mitte ein kleines, gleichfalls kupfernes Schlangenrohr, so, dafs die Enden desselben einige Millimeter aus dem Deckel des cylindrischen Gefäfses hervorragen. Dieſs Gefäfs wiegt, leer, 28,637 Grm., voll *Wasser*, 55,730 Grm., so dafs also das Wasser 27,093 Grm. wiegt, und beinahe 27 Cubikcentimeter einnimmt. Man stellt dieſs Gefäfs, gefüllt mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, in die Mitte

Digitized by Google

einer grofsen, inwendig geschwärzten, kupfernen Hohlkugel von 22 Centimeter Durchmesser, die man sorgfältig luftleer macht. Ein sehr empfindliches Thermometer wird in die Mitte des Kupfergefäfses gebracht, und zeigt für jeden Augenblick die Temperatur der das Gefäfs erfüllenden Flüssigkeit an. Der Stiel dieses Thermometers ist so lang, dafs er durch den oberen Theil der Kugel geht und zu derselben herausragt, so dafs man die Temperatur mit Leichtigkeit ablesen kann. Die beiden Enden des Schlangenrohrs können auch mit dem Aeufseren gemeinschaften, mittelst zwei ihnen angepafster Glasröhren, die gleichfalls, wie der Stiel des Thermometers, durch den oberen Theil der Kugel gehen. Dieser obere Theil ist eine Scheibe, die eine Art von leicht aufzulegendem und abzuhebendem Deckel bildet. Sie trägt das mit der Flüssigkeit gefüllte Kupfergefäfs mittelst des Thermometerstiels und der beiden Glasröhren, die mit den Enden des Schlangenrohrs gemeinschaften. Es ist wichtig, dafs alle Theile vollkommen wohl ajustirt seyen, damit man die Kugel so vollständig wie möglich luftleer machen und die im Kupfergefäfs enthaltene Flüssigkeit nicht durchsickern kann.

Nun das Verfahren. Um die Unterschiede der Erkaltungsgeschwindigkeiten merkbarer zu machen, brachten wir in die Kugel, statt des Wassers, Terpenthinöl, dessen specifische Wärme etwa halb so grofs als die des Wassers ist. Hierauf, nachdem das mit der Flüssigkeit gefüllte Kupfergefäfs erwärmt worden, brachten wir dasselbe in die Mitte der Kugel, machten diese luftleer und stellten sie nun in ein Wasserbad. Das Wasser des Bades hatte genau die umgebende Temperatur. Wir beobachteten die vom Thermometer angegebene Erkaltungsgeschwindigkeit. Nach dieser Beobachtung wiederholten wir den Versuch, liefsen jedoch, während der Dauer der Erkaltung, einen Strom gewöhnlicher Luft durch das Schlangenrohr gehen, und zwar hatte derselbe

bei Eintritt in das Rohr genau die umgebende Temperatur. Mittelst zwei Gasometer mafsen wir sorgfältig vor und nach dem Durchgang die Menge der während der Erkaltungsdauer durchgestrichenen Luft. Die Erkaltungsgeschwindigkeit war nun weit rascher als im ersten Fall, wo kein Luftstrom durch das Schlangenrohr ging. In der That geschah in diesem Fall die Erkaltung nur durch Strahlung, während im zweiten ein guter Theil der Wärme der Flüssigkeit überdiefs von dem das Schlangenrohr durchströmenden Gase fortgeführt wurde. Hierauf machte man endlich einen dritten Versuch, indem man, während der Dauer der Erkaltung, ein anderes Gas, dessen specifische Wärme man in Bezug auf die der Luft kennen lernen wollte, durch das Schlangenrohr strömen liefs und die Menge desselben sorgfältig mafs. Man öffnete den zum Gasometer führenden Hahn so gut wie möglich so weit, dafs die Menge eines jeden Gases während der nämlichen Zeit die nämliche war. Fand ein geringer Unterschied statt, so nahm man ihn in Rechnung, was leicht geschah. — Luft und Gase gelangten erst nach Durchstreichung einer langen, mit Chlorcalcium gefüllten Röhre zum Schlangenrohr, damit sie wohl getrocknet seyn möchten.

Die Versuche geschahen in einem grofsen Saal, dessen Temperatur nicht merklich schwankte; Wasser, Gase und alle Apparate wurden den Abend vorher hineingesetzt, damit sie die Temperatur wohl annehmen möchten. Nur das im Kupfergefäfs enthaltene Wasser, dessen Erkaltungsgeschwindigkeit man beobachtete, hatte eine andere Temperatur als der Beobachtungssaal. Dieser Umstand bot den grofsen Vortheil dar, dafs man vollkommen sicher war, die wahre Temperatur der Luft oder des Gases zu kennen, für den Zeitpunkt, wo es in das Schlangenrohr eintrat; denn um dahin zu gelangen ging es erstlich durch ein in der Luft des Saals befindliches Rohr, hierauf durch das die Kupferkugel umgebende Wasser,

Digitized by Google

ser, welches genau dieselbe Temperatur wie der Saal hatte. Wenn man dem Gase eine Temperatur giebt, die verschieden von der der Umgebung ist, so hat es bekanntlich grofse Schwierigkeit diese Temperatur zu bestimmen und Fehler dabei zu vermeiden. Das ist einer der Umstände, die den bisherigen Untersuchungen über die specifische Wärme am meisten geschadet haben. Durch das angewandte Mittel haben wir gesucht uns dagegen zu schützen; und wir glauben, dafs es uns gelungen sey.

Nach Anstellung der Versuche bleibt uns noch übrig, aus dem beobachteten Unterschiede der Erkaltungsgeschwindigkeit in den beiden Fällen, wo die Luft und das Gas durchstreicht, die specifische Wärme des Gases in Bezug auf die der Luft herzuleiten. Dazu haben wir uns einer Rechnungsmethode bedient, die uns von Dulong angegeben ward, in Antwort auf einen Brief, den einer von uns zu Anfange des J. 1832 an denselben geschrieben hatte, um seine Meinung über das von uns beschriebene Verfahren zu hören, und um ihn die bereits durch dieses Verfahren erlangten Ergebnisse mitzutheilen.

Wir geben hier wörtlich den Brief von Dulong an Prof. De la Rive, vom 12. April 1832.

» ... Ich werde die mir vorgelegte Frage über die specifische Wärme der elastischen Flüssigkeiten sogleich berühren. «

»Ich hatte in meiner Abhandlung versprochen, die specifische Wärme für constanten Druck bei einigen Gasen, für welche man noch keine Beobachtung besafs, direct zu bestimmen. Ohne die Juliusrevolution und die für mich daraus entspringenden Uebelstände würde ich mein Wort gehalten, und diese Arbeit beendigt haben. Das Mittel, bei welchem ich stehen blieb, kommt beinahe auf das zurück, von denen Sie mir schreiben. Der Apparat ist in meinem alten Laboratorium aufgestellt; und hätte ich acht Tage nach einander zu meiner Verfügung, so würde alles beendigt seyn. Da Sie mir aber

melden, dafs sie die Absicht haben, denselben Gegenstand zu behandeln, so werde ich die Beobachtungen nur zu meiner Genugthuung anstellen und die Resultate nicht veröffentlichen.«

»Ich glaube also, dafs das Verfahren, von dem Sie mir schreiben, zu zuverlässigen Resultaten führen kann; allein es sind einige wichtige Vorsichtsmafsregeln zu nehmen. 1) Mufs das Vacuum bei allen Versuchen, die verglichen werden sollen, sehr genau bis zu demselben Grade hergestellt seyn; die geringste Vernachlässigung in dieser Beziehung könnte recht grofse Fehler mit sich führen, weil das Erkaltungsvermögen der verdünnten Luft noch ein bedeutender Bruch vom Aussendungsvermögen einer Metallfläche ist. 2) Mufs das Gas von oben nach unten durch das Schlangenrohr gehen. Diese Bedingung ist sehr wichtig, wenn die Flüssigkeit in dem Calorimeter sich in Ruhe befindet. In meinem Apparat ist eine horizontale Metallplatte, welcher man, mittels eines nach aufsen verlängerten Stiels, eine auf- und abgehende Bewegung ertheilen kann. Alle Theile des Instruments werden sonach auf eine gleichförmige Temperatur gebracht, und die Stellung des Thermometers hat keinen Einfluſs auf die Angaben desselben. 3) Mein Calorimeter besitzt auch etwas gröfsere Dimensionen als der Ihrige, um zu plötzliche Temperaturveränderungen zu verhüten, eine desto strenger zu erfüllende Bedingung, sobald man die Flüssigkeit nicht bewegt. 4) Ziehe ich Wasser dem Terpenthinöl vor, weil es, obwohl eine fast doppelt so grofse Wärmecapacität besitzend, doch weniger dickflüssig ist. 5) Ist es auch nöthig, dafs die Geschwindigkeit des Durchströmens recht constant sey. Um diese Bedingung leicht zu verwirklichen, mufs das Gas sich unter constantem Druck in die Atmosphäre begeben. 6) Endlich scheint mir der anfängliche Temperatur-Unterschied zu grofs. Ein grofser Temperaturunterschied ist nur vortheilhaft, um die Fehler der Ablesungen zu ver-

ringern; man kann indefs die Verringerung der zu messenden Menge immer durch eine gröfsere Empfindlichkeit der Thermometer aufwiegen.«

»Die Berechnungsweise, die ich anzuwenden gedenke, ist folgende; ich halte sie für hinreichend genau, sobald die Temperaturdifferenz nicht 10° C. übersteigt. Ich nehme an, dafs die Erkaltung hiebei dem Newton'schen Gesetze folgt, sowohl für die Strahlung allein, als für die Strahlung und die Berührung eines Gases. Sey T der veränderliche Temperatur-Ueberschufs des Calorimeters über die Hülle, entsprechend der vom Anfange der Erkaltung verflossenen Zeit t; ferner a der Temperatur-Ueberschufs für $t=0$; T' der Temperatur-Ueberschufs nach der Zeit ϑ'. Der Fortgang der Erkaltung des Instruments kann vorgestellt werden durch $T=am^t$, wo m in jedem besonderen Falle bestimmt werden mufs. Der allgemeine Ausdruck für die Erkaltungsgeschwindigkeit (bei Strahlung allein) würde also seyn:

$$v'=\frac{dT}{dt}=-T\,Log\,m.$$

Will man sie für die Temperatur a haben, so braucht man nur a statt T in die Formel zu setzen. Die Constante $Log\,m$ bestimmt sich, wenn man setzt:

$$T'=am^{\vartheta'}\ ;\ Log\,T'=Log\,a+\vartheta'\,Log\,m,$$

woraus:

$$Log\,m=\frac{Log\,a-Log\,T'}{\vartheta'}=\frac{Log\,\frac{a}{T'}}{\vartheta'},$$

und dieses substituirend, hat man:

$$v'=\frac{a}{\vartheta'}.\,Log\,\frac{a}{T'}.$$

In dem Fall, wo das Gas durch das Instrument geht, ist die gesammte Erkaltungsgeschwindigkeit:

$$v''=\frac{a}{\vartheta''}.\,Log\,\frac{a}{T''},$$

worin T'' die nach der Zeit ϑ'' beobachtete Temperatur

ist, und das *Log.* immer einen hyperbolischen Logarit
men bezeichnet. Die Geschwindigkeit der vom Gase a
lein herrührenden Erkaltung ist gleich $v = v'' - v'$.

Daraus ergiebt sich leicht das Verhältnifs der sp
cifischen Wärme zweier Gase bei gleichem Volum. I
v die Geschwindigkeit in Bezug auf Luft und V die
Bezug auf ein anderes Gas, sind c und C die entspr
chenden specifischen Wärmen, und w und W die wä
rend derselben Zeit durchgeströmten Volume, so hat man

$$\frac{C}{c} = \frac{Vw}{vW}.$$

Die specifische Wärme in Bezug auf Wasser b
gleichem Gewicht zu erhalten wäre nicht schwierige
Der Versuch läuft auf die Mengungsmethode hinaus
$v''m$ ist die Wärmemenge, welche das Instrument, des
sen Masse m ist (die specifische Wärme $=1$ gesetzt)
verlieren würde, um das Gas zu erwärmen, wenn di
Erkaltung gleichförmig geschähe. $Tm'c'$ ist die Wär
memenge, erlangt vom Gase, dessen während der Zeit
einheit durchgeflossene Masse $=m'$, und dessen specifi
sche Wärme, bezogen auf Wasser, $=c'$ ist; T ist di
Temperatursteigerung des Gases bei der Durchstreichung
des Instruments in dem Zeitpunkt, für welchen man di
Geschwindigkeit v'' beobachtet hat. Man hat also:

$$v''m = Tm'c',$$

woraus sich der Werth von c' ergiebt. Man mufs da-
für sorgen, dafs das Gas durchstreiche bevor das Instru-
ment die Temperatur erreicht hat, für welche man die
allein durch Strahlung erfolgende Erkaltungsgeschwindig-
keit berechnet hat.«

Um die von Dulong angezeigte Berechnungsweise
auf unsere Versuche anzuwenden, nennen wir ϑ' die
verflossene Zeit, wenn die Erkaltung ohne Durchstrei-
chung eines Gases geschah, ϑ'' die verflossene Zeit, wenn
die Erkaltung während des Durchgangs eines Stroms atmo-
sphärischer Luft erfolgte, und ϑ''' die verflossene Zeit,

Digitized by Google

wenn dieselbe Erkaltung während des Durchströmens eines anderen Gases stattfand. Wir nennen w das während der Zeit ϑ'' durchgegangene Luftvolum; W' das während der Zeit ϑ''' durchgeströmte Gasvolum und W das während der Zeit ϑ'' durchgegangene Volum desselben Gases. Man hat offenbar:

$$W = W' \frac{\vartheta''}{\vartheta'''},$$

weil die Geschwindigkeit des Durchströmens gleichförmig ist. Vorstehende Gröfsen sind also sämmtlich durch den Versuch gegeben.

Nennt man nun v' die Erkaltungsgeschwindigkeit ohne Durchgang von Gas, v'' die bei Durchgang von atmosphärischer Luft, und v''' die bei Durchgang von einem anderen Gase, so hat man:

$$v' = \frac{a}{\vartheta'} . Log \frac{a}{T'} \; ; \; v'' = \frac{a}{\vartheta''} . Log \frac{a}{T''} \; ; \; v''' = \frac{a}{\vartheta'''} . Log \frac{a}{T''}.$$

Dabei ist T' die immer constante Anzahl von Graden, um welche die Flüssigkeit erkaltet ohne Durchgang von Gas während der Zeit ϑ', bei Durchgang des Luftvolums w während der Zeit ϑ'', und bei Durchgang eines Gasvolums W' während der Zeit ϑ'''.

Allein die blofs von der Luft oder von dem Gase herrührende Erkaltungsgeschwindigkeit, ist der Unterschied zwischen der Erkaltungsgeschwindigkeit, die bei Durchgang der Luft oder des Gases beobachtet wird, und der, die, ohne Durchgang von Luft oder Gas, blofs von der Strahlung herrührt. Nennt man also v die Erkaltungsgeschwindigkeit, die blofs von dem innerhalb der Zeit ϑ'' durchstreichenden Luftvolum w herrührt, und V die Erkaltungsgeschwindigkeit, die blofs von dem während der Zeit ϑ'' durchströmenden Gasvolum W' erfolgt, so hat man:

$$v = v'' - v' = \frac{a}{\vartheta''} . Log \frac{a}{T''} - \frac{a}{\vartheta'} . Log \frac{a}{T''}$$

$$V = v''' - v' = \frac{a}{\vartheta'''} . Log \frac{a}{T'''} - \frac{a}{\vartheta'} . Log \frac{a}{T'} .$$

Allein die von Dulong angezeigte Formel giebt:

$$\frac{C}{c} = \frac{V}{v} \cdot \frac{w}{W} .$$

Setzt man nun statt V und v ihre Werthe, und e
innert sich, dafs $W\vartheta''' = W'\vartheta''$, so hat man nach g
machten Reductionen:

$$\frac{C}{c} = \frac{(\vartheta' - \vartheta''')w}{(\vartheta' - \vartheta'')W'} \quad \ldots\ldots\ldots (A$$

eine Formel, die unmittelbar die specifische Wärme d
Gases in Bezug auf die der Luft gleich Eins giebt.

Zu bemerken ist, dafs die Einfachheit dieser Fo
mel daraus entspringt, dafs die Gröfse der Erkaltung od
die Zahl der Grade, um welche sich die Flüssigkeit a
kühlt, immer die nämliche ist, was $Log \frac{a}{T'''}$, den gemei
schaftlichen Factor aller Glieder verschwinden, mac
Nur die Zeiten ϑ', ϑ'', ϑ''' und die Volume w und W
sind es, die von einem Versuch zum andern sich verä
dern; nur die Werthe dieser hat man in jedem Fall z
bestimmen und sie in die Formeln einzuführen.

Um die Anwendbarkeit der Formel und zugleic
die Genauigkeit des Verfahrens zu zeigen, wollen w
zwei Beispiele nehmen: das *ölbildende Gas* und das *Ko*
lensäuregas. Bei den zahlreichen Versuchen, die w
mit jedem dieser Gase angestellt haben, betrug die Te
peratur der Umgebung bald 11°, bald 11°,5. Die E
kaltungsgeschwindigkeit wurde für eine Temperaturve
änderung bald von 6°,0, bald von 7°,5 beobachtet. Al
Temperaturen sind in Centigraden ausgedrückt.

Erinnern wir uns, dafs in der Formel:

$$\frac{C}{c} = \frac{(\vartheta' - \vartheta''')w}{(\vartheta' - \vartheta'')W'}$$

$\frac{C}{c}$ die specifische Wärme des Gases in Bezug auf d

Digitized by Google

der Luft ist, ferner ϑ' die der Erkaltungsdauer ohne Durchgang von Luft oder Gas, ϑ'' dieselbe bei Durchgang der Luft, ϑ''' dieselbe bei Durchgang von Gas, w das in der Zeit ϑ'' durchgegangene Luftvolum und W' das in der Zeit ϑ''' durchgegangene Gasvolum. Die Zeiten sind ausgedrückt in Secunden, die Volume in Kubikcentimetern.

Oelbildendes Gas.

Temperatur der Umgebung $=11°$ C.

Erste Versuchsreihe.

Erkaltung von 25° auf 19° ; $T''=6°$; $\vartheta'=1240''$; $\vartheta''=860''$; $w=13675^{c.c.},879$.

ϑ'''.	W'.	$\frac{C}{c}$.
624″	11487,307 C.C.	1,4958
594	11603,240	1,5576
632	11038,318	1,5376
	Mittel	1,5303.

Zweite Versuchsreihe.

Erkaltung von 26°,5 auf 19° ; $T''=7°,5$; $\vartheta'=1440''$; $\vartheta''=860''$; $w=15^{c.c.},731$.

ϑ'''.	W'.	$\frac{C}{c}$.
724″	12626,984 C.C.	1,5363
675	13191,906	1,5708
714	13189,449	1,4875
	Mittel	1,5315.

Mittel aus beiden Versuchsreihen 1,5309.

Mithin würde, bei constantem Druck, die specifische Wärme des ölbildenden Gases, die der Luft zur Einheit genommen, gleich 1,5309 seyn. Dulong fand durch seine Methode 1,531; unser Resultat stimmt also voll-

Digitized by Google

kommen mit dem seinigen. De la Roche und Bérard hatten eine etwas gröfsere Zahl, nämlich 1,553 gefunden.

Kohlensäuregas.

Temperatur der Umgebung $=11^{\circ},5$ C. Erkaltung von 25° bis 19° ; $T''=6^{\circ}$; $\vartheta'=1310''$; $\vartheta''=760''$; $w=13595^{c.c.},322$.

ϑ'''.	W'.	$\frac{C}{c}$.
693″	12281,6380 C.C.	1,245
712	12340,0210	1,199
	Mittel	1,222.

Die specifische Wärme, bei constantem Druck, des Kohlensäuregases wäre also 1,222, gegen die der Luft gleich Eins. Dulong fand nur 1,175, und De la Roche und Bérard fanden 1,258. Unser Resultat wäre also genau das Mittel aus diesen beiden. Dennoch sind wir zu glauben geneigt, dafs unsere Zahl etwas zu hoch sey. In der That haben wir bemerkt, dafs, trotz aller genommenen Vorsichtsmafsregeln, eine kleine Menge des Kohlensäuregases von dem Wasser des Gasometers absorbirt wurde. Daraus folgt, dafs W' zu klein, und folglich $\frac{C}{c}$ zu grofs ist. Wir haben darauf einen Apparat anfertigen lassen, bei dem dieser Uebelstand nicht vorhanden war, haben ihn jedoch bis jetzt noch nicht benutzt.

Mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auf dieselbe Weise verfahrend, sind wir zu dem Resultat gelangt, dafs dieselben bei gleichem Volum und unter constantem Druck eine gleiche specifische Wärme besitzen, und zwar dieselbe wie die der Luft. Wir begnügen uns, einen Versuch anzuführen, und zwar über das Wasserstoffgas, dasjenige Gas, bei welchem der Versuch am schwierigsten ist. Der grofse Unterschied zwischen sei-

ner und der Luft Dichtigkeit erfordert nämlich viele Vorsicht, damit es beim Durchstreichen durch das Schlangenrohr nicht schneller gehe als zuvor die Luft, mit welcher seine erkältende Wirkung verglichen werden soll. Andererseits darf auch der Wasserstoffstrom nicht zu langsam gehen, denn sonst hat er, bei Eintritt in das Schlangenrohr, schon eine Temperatur, höher als die der Umgebung erreicht, vermöge der Leichtigkeit, mit welcher derselbe von den berührenden Körpern Wärme aufnimmt, d. h. im vorliegenden Fall, von den zum Kupfergefäfs herausragenden Enden des Schlangenrohrs.

Die Temperatur der Umgebung war 11°,25 C. Das Thermometer sank von 49°,5 auf 45°, d. h. um 4°,5, fast genau innerhalb fünf Minuten, während welcher 7373,7 C.C. *Wasserstoffgas* durchströmten. Eine fast genau gleiche Menge atmosphärischer Luft brachte, unter gleichen Umständen, das Thermometer innerhalb fünf Minuten ebenfalls von 50° auf 45°,5 oder auch um 4°,5 herab. Es bedurfte zehn Minuten, statt fünf, damit die nämliche Erkaltung vermöge blofser Strahlung, ohne Durchgang von Luft oder Wasserstoffgas, eintrat.

Liefs man das Wasserstoffgas weniger rasch durchgehen, so fand man die specifische Wärme desselben geringer als die der Luft. Strömte es z. B. mit solcher Geschwindigkeit, dafs innerhalb funfzehn Minuten nur 12500 C.C. durchgingen, strömte es also mit halb so grofser Geschwindigkeit, als es im vorhergehenden Versuch besafs, so gab die Formel, bei Anwendung auf die Ergebnisse des Versuchs, nur 0,897 für die specifische Wärme dieses Gases bei constantem Druck, die der Luft zur Einheit genommen.

Mit dem Bericht von unseren Versuchen über die anderen Gase wollen wir warten, bis wir sie wiederholt haben, und wir werden dann Versuche hinzufügen, die wir mit in Wasser löslichen Gasen anzustellen gedenken. Unsere Absicht ist, das Wasser in den Gasometern, die

wir zu dem Ende machen lassen, durch Quecksilber zu ersetzen.

Zusatz B. — Bestimmung der specifischen Wärme einiger starrer Körper.

Das Verfahren, welches wir zur Bestimmung der specifischen Wärme starrer Körper benutzten, ist dasselbe, welches von Dulong und Petit in ihrer letzten Arbeit über diesen Gegenstand angewandt ward, und auf die Erkaltungsgesetze gegründet ist [1]). Wir haben dasselbe jedoch in einigen Punkten abgeändert, wie man aus den weiterhin folgenden Details ersehen wird.

Statt des cylindrischen Gefäfses, in welches Dulong und Petit die zu untersuchende Substanz einschlossen, haben wir ein sphärisches angewandt. Dieser Tausch schien uns vortheilhaft deshalb, weil dabei für dasselbe Volum der Substanz die Hülle ein kleineres Gewicht haben konnte, und, das Thermometer, mit seiner Kugel mitten in der erkaltenden Substanz befindlich, in seiner Temperatur nothwendig besser mit der der gesammten Masse übereinstimmen mufste. Die Hohlkugel, die wir anwandten, war von Gold, hielt 12 Millim. im Durchmesser und wog 3 Grm.

Die Goldkugel mit der Thermometerkugel in der Mitte, und gefüllt mit der zu untersuchenden Substanz, wurde in die Mitte einer hohlen und inwendig geschwärzten Kupferkugel von 123 Millim. Durchmesser gebracht. Der Stiel des Thermometers ging durch eine Lederbüchse, die an der den oberen Theil der Kupferkugel bildenden Scheibe befestigt war. Dieser Theil liefs sich leicht so stellen und ajustiren, dafs man, wenn er an seinem Orte war, die kupferne Hohlkugel mittelst eines oben an ihm befindlichen Hahns sehr gut luftleer machen konnte. Zuvörderst erwärmte man die Goldkugel, und folglich die

1) *Annales de phys. et de chim. T. X.*

darin enthaltene Substanz bis 20° oder 25°, dann legte man den Deckel auf die Kupferkugel, machte nun letztere möglichst vollkommen luftleer, und stellte sie hierauf sogleich in eine grofse mit Eis gefüllte Wanne, in der Weise, dafs sie auf allen Seiten von diesem Eise umgeben war, und folglich an ihren Wänden beständig die Temperatur 0° hatte. Man beobachtete nun die Erkaltungsgeschwindigkeit für die verschiedenen Substanzen, mit denen man folgweise die Kugel füllte.

Vor der Einbringung in die Goldkugel wurden die Substanzen zu einem unfühlbaren Pulver verwandelt und bei derselben möglichst vollkommen eingestampft. Wo es möglich war, stellten wir dieses unfühlbare Pulver nicht auf mechanischem, sondern auf chemischem Wege dar, z. B. bei mehren Metallen durch Reduction ihrer Oxyd mittelst Wasserstoff.

Die angewandten Thermometer hatten sehr kleine Kugeln; allein defsungeachtet waren sie grofs genug, dafs man, mittelst einer Lupe, Zwanzigstel und selbst Funfzigstel eines Grades mit Leichtigkeit ablesen konnte. Da übrigens unser Verfahren darin bestand, die mehr oder weniger lange Zeit zu beobachten, während welcher die Temperatur in jedem besonderen Fall um eine gleiche Zahl von Graden herabsank, so war es besonders wichtig für uns, die Coïncidenz zwischen dem Scheitel der thermometrischen Säule und den Theilpunkten der Skale, die den Ausgangs- und den Ankunftspunkt bezeichneten, genau festzustellen. Die Theilstriche waren sehr fein, damit die Coïncidenz leicht herzustellen war. In der Regel beobachteten wir die Erkaltungsgeschwindigkeit von 15° bis 5° C.

Um aus dem Resultat der Beobachtungen die specifische Wärme der in der Goldkugel enthaltenen Substanzen herzuleiten, mufs man die specifische Wärme der Hülle (der goldenen Hohlkugel) und die des in der Goldkugel befindlichen Theils vom Thermometer (Glas

und Quecksilber) in Rechnung ziehen. Bisweilen geschah diefs direct mittelst der bekannten specifischen Wärmen des Goldes, Glases und Quecksilbers; bisweilen indirect, indem wir die Wirkung dieser fremden Substanzen dadurch ermittelten, dafs wir die Erkaltungsgeschwindigkeiten für zwei Substanzen, z. B. für Kupfer und Zinn, bestimmten, deren specifische Wärmen schon sorgfältig festgestellt sind. Beim ersten Verfahren mufste man den in die Goldkugel reichenden Theil des Thermometers abschneiden, die Kugel zerbrechen, und Glas und Quecksilber einzeln wägen. Die Substanz, die uns beständig zum Vergleiche diente, war *Kupfer*, dessen specifische Wärme, gegen Wasser, gleich 0,095 ist.

Hier nun die wohl bekannte Formel, die zur Berechnung unserer Resultate diente. Es sey C die gesuchte specifische Wärme der Substanz, p ihr Gewicht, c' die specifische Wärme des Kupfers, p' sein Gewicht, MC das Product aus der Masse in die specifische Wärme der fremden Substanzen (Gold, Glas, Quecksilber); ferner t' die in Secunden ausgedrückte Dauer der Erkaltung um eine gewisse Zahl von Graden, wenn die Goldkugel mit der Substanz von der specifischen Wärme c und dem Gewicht p gefüllt ist, t' die Erkaltungsdauer um dieselbe Zahl von Graden, wenn die Goldkugel voll Kupfer ist. Dann hat man:

$$\frac{MC+pc}{MC+p'c'}=\frac{t}{t'},$$

aus welcher Gleichung man, wenn c bekannt ist, MC finden, und, wenn MC bekannt ist, c ableiten kann. Im ersten Falle hat man:

$$MC=\frac{p'c't-pct'}{t'-t}$$

und im zweiten:

$$c=\frac{(MC+p'c')\frac{t'}{t}-MC}{p}.$$

Digitized by Google

Erste Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis 5° C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Wärme.
Kupfer (5 Vers.)	7,549 Grm.	1067″	0,095
Zinn (3 Vers.)	9,024	796	0,0514
Kobalt (3 Vers.)	8,969	1425	0,1172
Selen (4 Vers.)	7,658	983	0,0834
Kadmium (4 Vers.)	10,540	950	0,0576
Molybdän (2 Vers.)	6,862	784	0,0659

Aus den Versuchen mit Kupfer und Zinn, deren specifische Wärmen bekannt sind [1]), findet man MC =0,280; diesen Werth von MC gebrauchte man zur Berechnung der Werthe von c.

Die Zahlen, welche die Dauer der Erkaltung ausdrücken, sind mittlere Resultate aus wenigstens zwei Versuchen mit jeder Substanz. Sobald die Resultate zweier Versuche um weniger als zwei Secunden abwichen, begnügte man sich; zeigten dagegen die beiden ersten Versuche eine gröfsere Abweichung als zwei Secunden, so stellte man deren mehre an. Niemals stiegen jedoch die gröfsten Unterschiede über 20″.

Zweite Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis 5° C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Wärme.
Kupfer	7,549 Grm.	981″	0,095
Schwefelantimon	8,045	1320	0,1286
Schwefeleisen	10,420	1725	0,1396
Schwefelmolybdän	5,556	866	0,1097
Schwefelquecksilber	16,144	1246	0,0597
Weifse arsenige Säure	9,005	1475	0,1309
Glasige dito dito	8,335	1391	0,1320

1) Als specifische Wärme des Kupfers wurde 0,095 und als die des Zinns 0,0514 angenommen.

Bei dieser Versuchsreihe berechnete man MC aus dem genau bestimmten Gewicht der Goldkugel, das 3,042 Grm. betrug, dem des Glases von dem in der Kugel befindlichen Theil des Thermometers, welches 0,533 Grm. betrug, und dem des in der Thermometerkugel befindlichen Quecksilbers, das 0,363 Grm. war. So fand man $MC=0{,}20$, dabei annehmend die specifische Wärme des Goldes $=0{,}03$, die des Quecksilbers $=0{,}033$ und die des Glases $=0{,}18$.

Dritte Reihe von Versuchen.

Erkaltung von 15° bis 6°,25 C.

	Gewicht.	Erkaltungsdauer.	Spec. Gewicht.
Kupfer	7,549 Grm.	848″	0,095
Wolfram	14,728	658	0,035
Kohle	3,196	670	0,165

Auch bei dieser Reihe war $MC=0{,}2$, oder genauer $=0{,}1933$.

Vorstehende Versuche wurden sämmtlich mit Substanzen im Zustande möglichster Reinheit angestellt. Kobalt, Molybdän und Wolfram waren aus ihren Oxyden durch Wasserstoff reducirt worden; die Kohle war durch Verkohlung von Zucker in verschlossenen Gefäfsen erhalten.

Zusatz C. — Bestimmung der specifischen Wärme einiger Flüssigkeiten.

Die Versuche mit Flüssigkeiten wurden mittelst eines Platincylinders von 4,775 Grm. Gewicht gemacht. Die Kugel eines empfindlichen Thermometers war in die Mitte der Höhe des Cylinders gebracht, und der Stiel desselben ging mit Reibung durch den oberen Theil. Wann der Cylinder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, konnte man ihn hermetisch verschliefsen,

in der Weise, dafs, selbst im Vacuo, kein Theil der Flüssigkeit aus der sie einschliefsenden Hülle austreten konnte.

Man begann damit, die Erkaltungsgeschwindigkeit mehrmals zu beobachten, wenn der Cylinder mit destillirtem Wasser gefüllt war. Er enthielt davon, bei 10° C., 4,327 Grm., so dafs die Formel:

$$c = \left\{ (MC + p'c') \frac{t}{t'} - MC \right\} \frac{1}{p},$$

wenn man 0,0314 für die specifische Wärme des Platins nahm, und die specifischen Wärmen auf die zur Einheit angenommene des Wassers bezog, wurde:

$$c = \left\{ 4{,}477 \cdot \frac{t}{t'} - 0{,}150 \right\} \frac{1}{p}.$$

Folgendes sind nun von einigen Substanzen die auf diese Weise erhaltenen specifischen Wärmen:

	Spec. Wärme.	Gewichtsmenge jeder Flüssigkeit in dem Cylinder.
Wasser	1,000	4,327 Grm.
Alkohol	0,632	3,470
Schwefeläther	0,550	3,075
Naphtha	0,493	3,076
Olivenöl	0,504	3,895
Terpenthinöl	0,488	3,635
Faraday's Kohlenwasserstoff [1])	0,475	3,500
Schwefelsäure	0,349	7,645
Schwefelkohlenstoff	0,329	6,564
Brom	0,135	13,016
Quecksilber	0,0318	57,475.

Obgleich die vorstehenden Resultate mit Sorgfalt bestimmt wurden, flöfsen sie uns doch kein volles Vertrauen ein, und zwar wegen des Einflusses, den die Erkaltungsgeschwindigkeit nicht nur auf die specifische Wärme einer jeden Flüssigkeit haben kann, sondern auch auf die mehr oder weniger grofse Leichtigkeit, mit

1) Der flüssige.

welcher die aus Temperaturunterschieden entspringenden Ströme darin circuliren können. Diese Leichtigkeit mufs in der That nach der Zähigkeit der Flüssigkeit verschieden seyn, doch trägt sie nur einen kleinen Theil zur beobachteten Wirkung bei.

Nachtrag.

In der Anmerkung am Eingange dieser Abhandlung haben wir gesagt, dafs es die Ankündigung der Arbeit des Hrn. Regnault war, die uns zur Veröffentlichung unserer Untersuchungen bewog. Seitdem ist diese Arbeit in den *Annal. de chim. et de phys.* erschienen [1]), und wir haben sie mit lebhaftem Interesse gelesen. Es ist unmöglich, die verschiedenen Verfahrungsarten methodischer zu beurtheilen, und in ihre Anwendung mehr Scharfsinn und Genauigkeit zu bringen, als es von Hrn. Regnault geschehen ist. Um dieſs ganz zu würdigen, mufs man, wie wir, selbst mit diesem schwierigen und feinem Gegenstande beschäftigt gewesen seyn. Auch flöſsen uns die Resultate des Hrn. Regnault volles Vertrauen ein, und wir sehen mit Vergnügen, dafs die unsrigen, bis auf einige Ausnahmen, wenig von ihnen abweichen.

Wir wollen für jetzt nicht versuchen, unsere Arbeit zu vergleichen mit der von Hrn. Regnault, die, was die starren Substanzen betrifft, weit vollständiger ist. Wir wollen blofs auf zwei Fragen zurückkommen, zu deren abermaliger Untersuchung wir durch Hrn. Regnault's Arbeit veranlafst worden sind. Die eine ist: Welchen Grades von Genauigkeit die von uns angewandte Erkaltungsmethode fähig sey; und die andere: Welche specifische Wärme der Kohlenstoff besitze.

Hr. Regnault hat gegen die Erkaltungsmethode einen

1) S. Annalen, Bd. LI S. 44 und 213. *P.*

Digitized by Google

nen ernstlichen Einwand erhoben. Ihm zufolge bildet sich nämlich, bei Auspumpung des mit Eis umgebenen Gefäfses, in welchem sich die auf ihre Erkaltungsgeschwindigkeit zu beobachtende Substanz befindet, eine Schicht Feuchtigkeit auf der geschwärzten Innenfläche desselben; und diese Schicht veranlafst die Entstehung von Dampf, welcher die Herstellung eines Vacuums, so gut wie es ohne das Daseyn desselben gemacht werden könnte, sehr erschwert, und folglich zu gleicher Zeit die Erkaltungsgeschwindigkeit vergröfsert. Der Verfasser steht nicht an, dieser Ursache die geringe Beständigkeit zuzuschreiben, die er in den Resultaten mehrer hintereinanderfolgender, anscheinend unter gleichen Umständen gemachter Versuche beobachtet hat.

Wirklich haben wir mehr als einmal Gelegenheit gehabt den Einfluſs dieser Dampfverdichtung zu beobachten; allein es ist uns gelungen diesen Uebelstand zu beseitigen, indem wir die Vorsicht trafen, die Kugel, in deren Mitte die auf ihre Erkaltungsgeschwindigkeit beobachtete Substanz befindlich war, nach jedem Versuche aus dem Eise zu nehmen. Wir machten sie nicht eher luftleer, als bis ihre Hülle die umgebende Temperatur angenommen hatte; und dann, nachdem das Vacuum möglichst vollkommen war, tauchten wir sie abermals in das Eis. — Auf diese kam dann die Kugel, erst nachdem sie luftleer war, auf die Null-Temperatur. — Mit dieser Vorsichtsmafsregel fanden wir eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen mehren aufeinanderfolgenden Versuchen, die unter gleichen Umständen mit derselben Substanz gemacht worden waren.

Ein anderer, gröfserer Uebelstand, welchen uns die Erkaltungsmethode darzubieten schien, ist der in jedem Falle andere Einfluſs der Wärmeleitung der Substanz, deren Erkaltungsgeschwindigkeit man beobachtet. Der Einfluſs dieser Leitung müfste Null oder vielmehr in allen Fällen vollkommen gleich seyn, wenn die aus den

Digitized by Google

Beobachtungen gezogenen Resultate in Betreff der specifischen Wärme einer Substanz vollkommen richtig seyn sollten. Nun hat, aufser der eigenen Natur der Substanz, auch die Art, wie sie mehr oder weniger stark in das Gefäfs eingestampft ist, einen nicht zu verkennenden Einflufs, gegen den man sich unmöglich sicher stellen kann. Besonders die mit Kohle gemachten Versuche lieferten uns einen deutlichen Beweis von dem eben bezeichneten Einflufs.

In der That haben wir durch eine sehr grofse Anzahl von Versuchen mit dieser Substanz eine ganz andere Zahl für sie erhalten, als anfangs Hr. Avogadro und später Hr. Regnault fand. Wirklich wäre nach uns die specifische Wärme der Kohle 0,165, statt 0,25 oder 0,24. Die Versuche, welche wir kürzlich machten, und zwar mit stärker eingestampftem Kohlenpulver, gaben uns Resultate, die keineswegs besser mit denen des Hrn. Regnault stimmten, vielmehr sich noch weiter von ihnen entfernten. Wir fanden nämlich 0,140, und in einem Paar Fällen sogar eine noch kleinere Zahl. Die Kohle war sehr rein, bereitet durch Verkohlung von Kandiszucker in einem verschlossenen Gefäfs; die zum Versuch angewandte und in eine kleine Kugel eingestampfte Menge betrug 3,322 Grm.

Begierig zu erfahren, wovon diese Unterschiede herrühren, haben wir uns eine, zur Füllung der kleinen Goldkugel, hinreichende Menge Diamantenpulver verschafft; wir sind nicht ohne Mühe und Kosten zu unserem Ziele gelangt. Folgendes ist das Resultat der vergleichenden Versuche mit Diamant und mit reinem, durch Wasserstoff aus seinem Oxyd reducirtem Kupfer:

Versuche mit Diamant.

Gewicht der Goldkugel mit dem Thermometer und dem Diamantpulver	10,717 Grm.
Gewicht der Goldkugel und des Thermometers, ohne Diamantpulver [1])	4,338
Gewicht des Diamantpulvers	6,379 Grm.

Geschwindindigkeit der Erkaltung von 11° auf 3° C.

Vers. I. $=1223''$; Vers. II. $=1222''$.

Versuche mit Kupfer.

Gewicht der Goldkugel mit dem Thermometer und dem Kupferpulver	12,343 Grm.
Gewicht derselben mit Thermometer, ohne Kupfer	4,338
Gewicht des Kupfers	8,005 Grm.

Geschwindigkeit der Erkaltung von 11° auf 3° C.:

Vers. I. $=1225''$; Vers. II. $=1223''$.

Da die beiden Erkaltungsgeschwindigkeiten durch einen glücklichen Zufall bis auf eine Secunde vollkommen gleich sind, so entspringt daraus eine grofse Vereinfachung in der Rechnung, und besonders der Vortheil, dafs man den Einflufs der goldenen Hohlkugel und des Thermometers nicht in Rechnung zu ziehen braucht.

In der Formel:

$$c=\left\{(MC+p'c')\frac{t}{t'}-MC\right\}\frac{1}{p}$$

hat man nämlich $t=t'$, woraus dann:

$$c=\frac{p'c'}{p},$$

also im vorliegenden Fall:

$$c=0{,}1192.$$

1) Die Goldkugel allein wog 3,001 Grm., mithin das Thermometer, ohne seine Skale, nur 1,337.

Mithin wäre die specifische Wärme des Diamants =0,1192, d. h. halb so grofs als die von Hrn. Regnault für die Kohle gefundene.

Wäre es nicht möglich, dafs die bedeutendere specifische Wärme, die man im Allgemeinen für die Kohle gefunden hat, herrührte von den Gasen (und besonders von dem Wasserstoffgas), welche sie, in Folge ihres Absorptionsvermögens, im verdichteten Zustande enthalten kann?

Man könnte auch auf diese Weise die Abweichungen erklären, die wir selbst zwischen den verschiedenen Bestimmungen der specifischen Wärme des Kohlenstoffs beobachtet haben. Uebrigens ist, wie Hr. Regnault bemerkt, die Frage über die specifische Wärme des Kohlenstoffs in seinen verschiedenen Zuständen eine Frage von gröfstem Interesse. Was unser Resultat über den Diamant betrifft, so gaben wir es mit genauer Angabe aller der Bedingungen, unter welchen die Versuche gemacht wurden. Jeder wird somit leicht beurtheilen können, welchen Grad von Zutrauen es verdient.

Digitized by Google

X. *Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;* *von Michael Faraday* [1]).

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Trans. f.* 1840, *pt I.*)

§. 24. Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule.

1796) Was ist die Quelle der Kraft in einer Volta'schen Säule? Diese Frage ist gegenwärtig von der höchsten Wichtigkeit in der Theorie und für die Entwicklung der Elektricitätslehre. Die Meinungen darüber sind verschieden; allein bei weitem am wichtigsten sind die beiden, welche die Quelle der Kraft respective im Contact und in der chemischen Action finden. Die Frage zwischen ihnen berührt die ersten Principien der elektrischen Action; denn die beiden Meinungen stehen in solchem Contrast, dafs die Anhänger der einen gezwungen sind, in jedem Punkt rücksichtlich der wahrscheinlichen und inneren Natur des Agens, welches alle Erscheinungen der Volta'schen Säule bedingt, von den andern abzuweichen.

1797) Die Contacttheorie ist die Theorie von Volta, dem grofsen Entdecker der nach ihm benannten Säule; seit seiner Zeit ist sie durch ein Heer von Physikern vertheidigt worden, unter denen in neueren Zeiten Männer hervorragen, wie Pfaff, Marianini, Fechner, Zamboni, Matteucci, Karsten, Bouchardat, und, was die Erregung der Kraft betrifft, selbst Davy, —

1) Obwohl diese und eine zweite, ihr bald folgende Abhandlung des berühmten englischen Physikers zu manchen Gegenbemerkungen Anlafs giebt, so enthalte ich mich doch für jetzt derselben, um diese Apologie der chemischen Theorie mit einer, die nächstens von anderer Seite zu erwarten steht, im Zusammenhange zu beleuchten. *P.*

sämmtlich helle Sterne in den hohen Regionen der Wissenschaft. Die chemische Theorie, zuerst von Fabroni [1]), Wollaston [2]) und Parrot [3]) aufgestellt, ist seitdem mehr oder weniger entwickelt worden durch Oersted, De la Rive, Pouillet, Schönbein und viele Andere, unter denen Becquerel hervorgehoben zu werden verdient, da er nach und nach eine grofse Masse der strengsten experimentellen Beweise für den Satz, dafs chemische Action immer Elektricität entwickele, herbeigeschafft hat [4]); auch De la Rive mufs genannt werden, sowohl wegen der grofsen Klarheit und Beständigkeit seiner Ansichten, als auch wegen der vielen Thatsachen und Argumente, die er vom Jahre 1827 bis auf den heutigen Tag so eifrig geliefert hat [5]).

1798) Bei Prüfung dieser Aufgabe durch die Resultate der bestimmten elektro-chemischen Action sah ich mich genöthigt, es mit Denen zu halten, die den Ursprung der Volta'schen Kraft lediglich in die chemische Action setzen (875. 965), und ich wagte darüber im April 1834 einen Aufsatz zu schreiben (875, etc.) [6]), der besonders die Aufmerksamkeit von Marianini erregt hat [7]). Der Rang dieses Physikers, die Beobachtun-

1) Im J. 1792 u. 1799. Becquerel's *Traité de l'électricité, I. p.* 81 bis 91; und Nicholson's *Quarto Journ. III. p.* 308, *IV. p.* 120, oder *Journ. de phys. VI. p.* 348.

2) Im J. 1801, *Philosoph. Transact.* 1801, *p.* 427.

3) Im J. 1801, *Ann. de chim.* 1829, *XLII. p.* 45; 1831, *XLVI. p.* 361.

4) Im J. 1824 etc., *Ann. de chim.* 1824, *XXV. p.* 405; 1827, *XXXV. p.* 113; 1831, *XLVI. p.* 265, 276, 337; *XLVII p.* 113; *XLIX*, 131.

5) *Ibid.* 1828, *XXXVII.*, *p.* 225, *XXXIX.*, *p.* 297; 1836, *LXII.* 147. (Diese Annal. Bd. XV S. 98 und 112; Bd. XXXVIII S. 506; Bd. XXXX S. 355.)

6) *Phil. Transact.* 1834, *p.* 425. (Ann. Bd. XXXV S. 1 u. 222.)

7) *Memorie della Società Italiana in Modena,* 1837, *XXI. p.* 205.

Digitized by Google

gen von Fechner [1]) und die Kunde, dafs im gröfseren Theil von Italien und Deutschland die Contacttheorie noch vorwaltet, haben mich veranlafst, die Frage aufs Sorgfältigste wieder vorzunehmen. Ich wünschte nicht blofs, mich vor Irrthum zu hüten, sondern strebte auch danach, mich von der Wahrheit der Contacttheorie zu überzeugen; denn einleuchtend ist, dafs die contact-elektromotorische Kraft, wenn sie existirte, eine Kraft (*power*) seyn müfste, verschieden von jeder andern Naturkraft, nicht nur in Bezug auf die von ihr erzeugten Erscheinungen, sondern auch in den weit höheren Punkten der Beschränkung, bestimmten Kraft und endlichen Erzeugung (*of limitation, definite force and finite production*) (2065).

1799) Ich wage zu hoffen, dafs die dadurch gewonnenen experimentellen Resultate und Argumente der Wissenschaft nützlich seyn werden. Ich fürchte, das Detail wird ermüdend seyn; allein es ist eine nothwendige Folge der Beschaffenheit des Gegenstandes. Die Contactheorie hat lange die Geister eingenommen, ist durch grofse Autoritäten unterstützt, und hat in einigen Theilen von Europa Jahre lang fast unumschränkt geherrscht. Wenn sie ein Irrthum ist, kann sie nur durch eine grofse Anzahl mächtiger experimenteller Beweise ausgerottet werden, was, nach meiner Meinung, schon daraus hinlänglich hervorgeht, dafs De la Rive's Aufsätze noch nicht die Bearbeiter dieses Gegenstandes überzeugt haben. Dieſs ist der Grund, weshalb ich es für nützlich hielt, mein ferneres Zeugnifs dem seinigen und dem von Anderen hinzuzufügen, und die Thatsachen weit mehr zu vervielfältigen, als es für den Beweis und die Ver-

1) *Philosoph. Magazine*, 1838, *XIII. p.* 205, oder Poggendorff's Annalen, Bd, XLII S. 481. — Fechner citirt auch Pfaff's Erwiderung auf meinen Aufsatz (d. i. Pfaff's Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus. *P.*). Ich bedaure unaufhörlich, dafs das Deutsche für mich eine versiegelte Sprache ist.

Digitized by Google

breitung einer neuen wissenschaftlichen Wahrheit nöthig gewesen wäre (2017). Ich habe dadurch hin und wieder nur erweitert, doch, wie ich hoffe, auch verstärkt, was Andere, und namentlich De la Rive, bewiesen haben.

1800) Es wird zur Verdeutlichung der Aufgabe beitragen, zuvörderst die verschiedenen Ansichten vom Contact anzugeben. Volta's Theorie ist: dafs leitende Körper durch ihren bloſsen Contact, ohne Veränderung ihrer Natur, Elektricitäts-Erregung an den Berührungspunkten verursachen, und dafs Wasser und wäfsrige Flüssigkeiten diese Eigenschaft zwar besitzen, aber in einem so schwachen Grade, dafs sie im Vergleich zu dem Grade, in welchem sie zwischen den Metallen entsteht, gar nicht in Betracht kommt [1]). Die jetzigen Ansichten der italiänischen und deutschen Contact-Physiker sind, glaube ich, im Allgemeinen dieselben, ausgenommen dafs sie bisweilen mehr Wichtigkeit auf den Contact der unvollkommenen Leiter mit den Metallen legen. So hält Zamboni (i. J. 1837) den Contact der Metalle unter sich, und nicht den der Metalle mit den Flüssigkeiten, für die mächtigste Quelle der Elektricität [2]); allein Karsten verlegt die elektromotorische Kraft in den Contact der Flüssigkeiten mit den starren Leitern [3]). Marianini hat dieselbe Ansicht vom Contact, nur dafs er noch hinzufügt, der wirkliche Contact sey nicht nothwendig zur Aeufserung der erregenden Kraft, es könnten vielmehr zwei ungleiche Leiter auf ihren gegenseitigen Zustand einwirken, wenn sie auch noch durch luftvolle Zwischenräume von 0,0001 Linie und mehr getrennt seyen [4]).

1) *Annales de chimie*, 1802, *XL. p.* 225.

2) *Biblioth. universelle*, 1836, *V. p.* 387; 1837, *VIII. p.* 189.

3) *L'Institute, No.* 150.

4) *Mem. della Soc. Ital. in Modena*, 1837. *XXI p.* 232, 237.

Digitized by Google

1801) De la Rive dagegen streitet für die bloſse und directe chemische Action, und, so weit ich sehe, nimmt er keinen Strom in der Volta'schen Säule an, der nicht mit einem vollständigen chemischen Effect verbunden sey und davon abhange. Der bewundernswürdige Elektriker Becquerel, obwohl er sich mit groſser Vorsicht ausdrückt, scheint es für möglich zu halten, daſs die chemischen Anziehungen, wenn sie nicht stark genug zur Ueberwältigung der Cohäsionskraft sind, elektrische Ströme hervorrufen und so Verbindungen hervorrufen können [1]). Schönbein behauptet, daſs ein Strom durch eine Tendenz zur chemischen Action erzeugt werden könne, d. h. daſs Substanzen, die eine Tendenz, sich chemisch zu vereinigen, besitzen, einen Strom erzeugen, obgleich die Tendenz nicht durch eine wirkliche Verbindung der Substanzen befriedigt werde [2]). In diesen Fällen fällt die bezeichnete Kraft mit dem Volta'schen Contact zusammen, in sofern die wirkenden Substanzen während der Erzeugung des Stroms nicht verändert werden. Davy's Meinung war, daſs ein Contact gleich dem Volta'schen den Strom errege oder verursache, dieser aber durch chemische Veränderungen unterhalten werde. Ich selbst bin für jetzt der Meinung De la Rive's, und glaube, daſs in der Volta'schen Säule der bloſse Contact nichts zur Erregung des Stroms beiträgt, ausgenommen, daſs er die vollständige chemische Action vorbereitet und darin endet (1741. 1745).

1802) Die Contact-Ansichten sind also verschieden, und gehen, man kann wohl sagen, von der einen in die andere über, selbst so weit, daſs sie die chemische Action einschlieſsen; allein die beiden Extreme

1) *Annal. de chimie*, 1825, *LX. p.* 171. — *Traité de l'électr. I. p.* 253, 258.

2) *Philosoph. Magazine*, 1838, *XII p.* 227, 311, 314. (Annalen, Bd. XXXXIII S. 89 und 229.)

scheinen mir im Princip unvereinbar unter jeglicher Gestalt. Sie sind folgende. Die Contacttheorie nimmt an, dafs wenn zwei verschiedene, die Elektricität leitende Körper in Contact stehen, an dem Berührungspunkt eine Kraft da ist, vermöge welcher der eine Körper einen Theil seiner natürlichen Portion von Elektricität dem andern Körper giebt, und der letztere sie zu seiner eigenen natürlichen Portion aufnimmt; dafs die Berührungspunkte, obwohl sie sonach Elektricität gegeben und empfangen haben, die durch den Contact veranlafste Ladung nicht halten können, sondern ihre Elektricitäten gegen die respective hinter ihnen befindlichen Massen entladen (2067), dafs die Kraft, welche am Berührungspunkt die Theilchen veranlafst einen neuen Zustand anzunehmen, sie nicht befähigen kann, diesen Zustand zu behalten (2069), dafs alles dieses ohne bleibende Aenderung der in Berührung stehenden Theilchen geschieht und keinen Bezug hat zu deren chemischen Kräften (2065. 2069).

1803) Die chemische Theorie nimmt an, dafs, an dem Orte der Wirkung, die in Berührung stehenden Theilchen chemisch auf einander wirken, und im Stande sind, unter den Umständen, mehr oder weniger von der wirkenden Kraft in eine dynamische Form zu versetzen (947. 996. 1120), dafs unter den günstigsten Umständen das Ganze in dynamische Kraft verwandelt wird (1000), dafs dann der Betrag der erzeugten Stromkraft ein genaues Aequivalent der ursprünglich angewandten chemischen Kraft ist, und dafs in keinem Fall (bei der Volta'schen Säule) ein elektrischer Strom erzeugt werden kann, ohne thätige Ausübung und Verzehrung eines gleichen Betrages von chemischer Kraft, und endend mit einem gegebenen Betrag von chemischer Veränderung.

1804) Marianini's Aufsatz [1]) war für mich ein starker Beweggrund, den Gegenstand wieder aufzuneh-

1) *Memorie della Società Italiana in Modena*, 1827, *XXI. p.* 205.

men; allein der Weg, den ich einschlug, bezweckte nicht so sehr die Beantwortung einzelner Einwürfe, als vielmehr die Erlangung von Beweisen, die, mochten sie die streitigen Punkte betreffen oder nicht, für mich selbst genügend waren, entweder die eine oder die andere Theorie anzunehmen. Dieser Aufsatz ist daher keine Streitschrift, sondern eine Sammlung fernerer Thatsachen und Beweise für die Richtigkeit von De la Rive's Ansichten. Die von Marianini berührten Fälle sind von hohem Interesse, und alle seine Einwürfe müssen dereinst beantwortet werden, wenn man numerische Werthe sowohl von der Intensität als Quantität der Kraft erlangt; allein sie alle sind widerlegbar (*debateable*) und hängen, meiner Meinung nach, von Quantitäts-Veränderungen ab, welche die allgemeine Frage nicht ernstlich treffen. Wenn dieser Physiker z. B. Zahlenwerthe giebt, erhalten durch Betrachtung zweier Metalle, mit Flüssigkeiten an deren entgegengesetzten Enden, welche Gegenströme zu bilden trachten, so glaube ich, dafs der Unterschied, welchen er dem entweder vollzogenen oder abgebrochenen Metallcontact zuschreibt, erklärlich sey durch zum Theil bekannte Thatsachen rücksichtlich entgegengesetzter Ströme; eben so grofse und gröfsere Unterschiede habe ich bei Vollziehung des Metallcontacts in der Kette beobachtet, und in früheren Aufsätzen (1046) beschrieben. So kann ich nicht annehmen (S. 213 seines Aufsatzes), dafs *e* eine Wirkung gleich dem Unterschied von *b* und *d* geben müsse; denn in *b* und *d* ist der Widerstand gegen die erregten Ströme blofs der eines schlechten Leiters; allein in *e* entspringt der Widerstand aus der Kraft einer entgegengesetzt wirkenden Quelle eines Stroms.

1805) In Betreff desjenigen Theils seiner Abhandlung, der von Schwefelleber-Lösungen handelt [1]), hoffe ich auf die weiterhin gemachten Untersuchungen verwei-

1) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1827, *XXI. p.* 217.

sen zu dürfen. Ich finde nicht, wie der italiänische Physiker [1]), dafs in Lösungen von Schwefelkalium Eisen positiv sey gegen Gold und Platin, sondern finde es im Gegentheil stark negativ, und aus weiterhin folgenden Gründen (2049).

1806) Anlangend die Erörterung der Ursache des Funkens vor dem Contact [2]), so nimmt Marianini diesen Funken an, den ich bereits ganz aufgegeben habe [3]). Jacobi's Aufsatz [4]) überzeugte mich, dafs ich, hinsichtlich *dieses Beweises* von dem Daseyn eines Spannungszustandes in den Metallen vor ihrem Contact, in Irrthum war (915. 936). Ich brauche daher für jetzt nicht mehr zu thun als meine eigenen Beobachtungen zurückzunehmen.

1807) Ich schreite nun zu dem allgemeinen Argument, lieber als zu einer particulären Controverse oder zur Discussion von Fällen einer schwachen Kraft oder zweifelhaften Beschaffenheit; denn vom Anfange an hat sich in mir die Ansicht befestigt, dafs wir keinen schwachen Einflufs oder keine geringfügige Erscheinung zu erklären haben, sondern eine Kraft von grofser Gewalt, und dafs daher die Ursache, sowohl in Intensität als Quantität, im Verhältnifs zu den erzeugten Kräften stehen müsse.

1808) Alle Untersuchungen sind an Strömen und mit Hülfe des Galvanometers gemacht; denn es schien

1) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1827, *XXI. p.* 217.

2) *Ibid. p.* 225.

3) Es ist geschehen in der Vorrede zu der Octav-Ausgabe seiner „*Experimental-Researches in Electricity, Series I—XIV* (London 1839), was mir zur Zeit, als ich den Aufsatz über die galvanischen Ketten aus zwei Flüssigkeiten etc. (Annalen, Bd. XXXXIX S. 31) schrieb, nicht bekannt war. *P.*

4) *Phil. Mag.* 1838, *XIII. p.* 401. (Diese Annalen, Bd. XXXXIV S. 633.)

mir, dafs ein solcher Gang und ein solches Instrument am besten zur Untersuchung der Voltaschen Elektricität geeignet seyen. Das Elektrometer ist ohne Zweifel ein höchst wichtiges Instrument; allein die Physiker, die dasselbe gebrauchen, stimmen hinsichtlich der Sicherheit und Empfindlichkeit seiner Resultate nicht überein. Und selbst wenn man die wenigen Resultate, die bis jetzt durch das Elektrometer geliefert wurden, als richtig ansieht, sind sie bei weitem zu allgemein, um die Frage, ob Contact oder chemische Action das Erregende in der Volta'schen Batterie sey, zu entscheiden. Soll das Instrument genau seyn und zuverlässige Angaben für irgend eine Theorie liefern, so würde es nöthig seyn, eine Tafel über die Wirkung des Contacts zwischen den zur Construction der Volta'schen Säule dienenden Metallen und Flüssigkeiten, paarweise genommen, zu entwerfen (1868), und in einer solchen Tafel sowohl die *Richtung* als den *Betrag* der Contactkraft auszudrücken.

1809) Die Anhänger der Contacttheorie nehmen an, dafs, wiewohl die Metalle starke elektromotorische Kraft an ihren gegenseitigen Berührungspunkten ausüben, diese dennoch in einer ganz metallischen Kette so aufgewogen werden, dafs durch jegliche Anordnung kein Strom erzeugt wird. Ist z. B. in Taf. III Fig. 1 die Contactkraft vom Kupfer K und Zink Z gleich 10 $\dashv\vdash$, und wird bei m ein drittes Metall eingeschaltet, gleichviel welches, so bringen die Berührungen mit Zink und Kupfer in b und c eine Kraft gleich 10 in der entgegengesetzten Richtung $\vdash\dashv$ hervor. Wäre z. B. Kalium eingeschaltet, und dessen Contactkraft bei $b = 5 \dashv\vdash$, so würde die Contactkraft bei $c = \vdash\dashv 15$ seyn; oder wäre es Gold und dessen Contactkraft bei $b = \vdash\dashv 19$, so würde die Contactkraft bei $c = \dashv\vdash 9$ seyn. Dieſs ist eine sehr freie (*large*) Annahme, und nöthig ist, dafs die Theorie mit den Thatsachen übereinstimme; ich glaube jedoch, es ist eine bloſse Annahme, denn ich erinnere mich keiner, von jener Theo-

rie unabhängigen Data, welche die Wahrheit derselben beweisen.

1810) Andererseits wird angenommen, dafs flüssige Leiter und solche Körper, welche Wasser enthalten, oder in anderen Worten, diejenigen die ich Elektrolyte genannt habe (664. 823. 921), entweder keine Contactkraft an den Punkten ihrer Berührung mit den Metallen ausüben, oder, wenn es der Fall ist, mit dem sehr wichtigen Unterschiede, dafs die Kräfte, in der geschlossenen Kette, nicht demselben Gesetz der Compensation oder Neutralisation unterworfen sind, welches für Metall gilt (1809). Allein diefs ist, ich darf es wohl sagen, auch eine Annahme; denn es wird nicht durch eine unabhängige Messung oder durch Thatsachen (1808) unterstützt, sondern nur durch die Theorie, welche selbst dadurch unterstützt werden soll.

1811) Geleitet von dieser Meinung und in der Absicht zu ermitteln, was in der geschlossenen Kette durch Contact und was durch chemische Action bewirkt werde, bemühte ich mich unter den Körpern der letzteren Klasse (1810) einige zu finden, welche keine chemische Einwirkung auf die angewandten Metalle hätten, also diese Ursache zum Strome ausschlössen, und dennoch gute Elektricitätsleiter wären, so dafs sie Ströme zeigen müfsten, die aus dem Contact dieser Metalle mit einander oder mit den Flüssigkeiten entsprängen. Schliefsend, dafs jeder Elektrolyt, der den Thermo-Strom eines einzigen Wismuth-Antimon-Paares leiten würde, dem verlangten Zweck entspräche, suchte ich nach solchen, und war bald so glücklich einige zu finden.

I. Erregende Elektrolyte, etc., als Leiter thermo- und überhaupt schwacher elektrischer Ströme.

1812) *Schwefelkalium.* — Diese Substanz und ihre Lösung wurde wie folgt bereitet. Gleiche Gewichtstheile von Aetzkali und Schwefel wurden gemischt und in ei-

ner Florentiner Flasche langsam erhitzt, bis das Gemenge zu einer homogenen Masse schmolz und Schwefel zu sublimiren begann [1]). Nach dem Erkalten wurde es in Wasser gelöst, so dafs sich eine concentrirte Lösung bildete, die durch Stehenlassen ganz klar wurde.

1813) Ein Theil dieser Lösung wurde eingeschlossen in eine Kette, die ein Galvanometer und ein Paar Wismuth- und Antimon-Platten enthielt. Die Verbindung mit dem Elektrolyt wurde durch zwei Platinplatten gemacht, jede etwa zwei Zoll lang, einen halben Zoll breit, und fast ganz eingetaucht; ihr Abstand von einander betrug etwa einen halben Zoll. Wenn die Kette geschlossen war und Alles gleiche Temperatur besafs, zeigte sich kein Strom; in dem Moment aber, wo die Verbindungsstelle des Antimons und Wismuths entweder erhitzt oder abgekühlt ward, entstand der entsprechende Strom, der die Galvanometernadel bleibend ablenkte, zuweilen bis 80°. Selbst der geringe Temperatur-Unterschied, den die Berührung des Seebeck'schen Elements mit dem Finger veranlafste, gab einen sehr merkbaren Strom durchhin den Elektrolyten. Wurden, statt der Antimon-Wismuth-Platten, blofse Drähte von *Kupfer* und *Platin* oder *Eisen* und *Platin* angewandt, und die Verbindungsstellen dieser Metalle durch eine Weingeistlampe erhitzt, so entstand ein Thermostrom, der augenblicklich die Kette durchlief.

1814) Dieser Elektrolyt entspricht also, was das Leitvermögen betrifft, vollkommen der verlangten Bedingung (1811). Er ist in dieser Hinsicht so vortrefflich, dafs ich im Stande war, den Thermostrom eines einzigen Seebeck'schen Elements durch fünf, mittelst Platinplatten verbundener Portionen hindurchzusenden.

1815) *Salpetrige Säure.* — Gelbe wasserfreie sal-

1) Den früheren Definitionen des Hrn. Verfassers gemäfs ist indefs weder ein so bereitetes Schwefelkalium, noch die salpetrige Säure und die Schwefelsäure den Elektrolyten beizuzählen. *P.*

petrige Säure, erhalten durch Destillation von trocknem salpetersaurem Bleioxyd, gab, als sie in ein Glasrohr gethan und mit dem Galvanometer in eine Kette von Antimon-Wismuth eingeschaltet wurde, keine Anzeige vom Durchgang des Thermostroms, obwohl die eingetauchten Elektroden aus etwa vier Zoll langen Platindrähten von mäfsiger Dicke, in nicht über einen Viertelzoll Entfernung bestanden.

1816) Ein Theil dieser Säure wurde mit ungefähr dem gleichen Volume reinen Wassers verdünnt, was eine Temperatur-Erniedrigung, die Entwicklung von Etwas salpetrigsauren Gases und die Bildung von etwas Salpetersäure bewirkte, und eine dunkelgrüne Flüssigkeit lieferte. Diese war nun ein so vortrefflicher Leiter, dafs fast der schwächste Strom durchgehen konnte. Der der Seebeck'schen Kette war merkbar, wenn die Platindrähte auch nur ein Achtelzoll tief in die Säure tauchten. Tauchten diese Drähte ein Paar Zoll in die Flüssigkeit, so war die Leitung so gut, dafs es am Galvanometer wenig Unterschied machte, ob sie einander in der Flüssigkeit berührten oder einen Viertelzoll auseinanderstanden [1]).

1817) *Salpetersäure.* — Reine Salpetersäure wurde, zur Vertreibung aller salpetriger Säure, gekocht und darauf erkalten gelassen. Durch Platinplatten in die Kette eingeschlossen (1813) zeigte sie sich so schlecht leitend, dafs die Wirkung eines Antimon-Wismuth-Paars, beim gröfst möglichen Temperatur-Unterschied, kaum am Galvanometer wahrzunehmen war.

1818) Eine blafsgelbe, übrigens reine Säure besafs ein etwas stärkeres Leitvermögen. Eine rothe Salpetersäure leitete den Thermostrom sehr gut. Farblose Sal

pe

1) Schon De la Rive hat die Leichtigkeit beobachtet, mit welche ein elektrischer Strom zwischen Platin und salpetriger Säure über geht. *Annal. de chimie*, 1828, *XXXVII p.* 278.

petersäure erhielt durch Zusatz von Etwas grüner salpetriger Säure (1816) ein hohes Leitvermögen. Hieraus ist klar, dafs Salpetersäure, im Zustande der Reinheit, kein guter Leiter ist, dafs sie aber durch einen Gehalt von salpetriger Säure (vereint wahrscheinlich mit Wasser) das Leitvermögen in einem sehr hohen Grade unter den Elektrolyten bekommt [1]). Eine sehr rothe starke Salpetersäure und eine grüne schwache (bestehend aus einem Volum starker Salpetersäure und zwei Volumen Wasser, die durch Wirkung der negativen Platin-Elektrode einer Volta'schen Batterie grün gemacht worden) waren beide so vortreffliche Leiter, dafs der Thermostrom durch fünf einzelne, mittelst Platinplatten verknüpfte Portionen gehen konnte, mit so geringer Schwächung, dafs ich glaube, zwanzig Unterbrechungen würden diesen schwachen Strom nicht gehemmt haben.

1819) *Schwefelsäure.* — Starkes Vitriolöl, zwischen Platin-Elektroden (1813), leitete den Thermostrom von Antimon-Wismuth merkbar, doch schwach. Eine Mischung von zwei Volumen Säure und einem Volume Wasser leitete weit besser; allein nicht ganz so gut als die beiden vorhergehenden Elektrolyte (1814. 1816). Eine Mischung von einem Volum Vitriolöl und zwei Volumen gesättigter Kupfervitriollösung leitete diesen schwachen Strom sehr gut.

Aetzkali. — Eine starke Lösung desselben, zwischen Platinplatten, leitete den Thermostrom sichtbar, doch sehr schwach.

1820) Ich will mir die Freiheit nehmen, hier, als am geeignetsten Platz, andere Resultate über das Leit-

1) Schönbein's Versuche über eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure gehören wahrscheinlich hieher, und erläutern den Gegenstand. *Biblioth. univers.* 1837, *X. p.* 406. (Annalen, Bd. XXXX S. 382.)

vermögen von Körpern, die weiterhin bei diesen Untersuchungen gebraucht werden, zu beschreiben. Bleiglanz, Schwefelkies (*yellow sulfuret of iron*), Arsenikkies, Buntkupfererz (*native sulfuret of copper and iron*), Kupferglanz (*native gray artificial sulphuret of copper*), Sulphurete von Wismuth, Eisen und Kupfer, Oxydkügelchen von verbranntem Eisen, durch Hitze bereitetes Eisenoxyd oder Hammerschlag (*scale oxyd*) leiten den Thermostrom sehr gut. Natürliches Manganhyperoxyd und Bleihyperoxyd leiten ihn mäfsig gut.

1821) Folgende, in gewisser Hinsicht in Natur und Zusammensetzung analoge Körper leiten diesen schwachen Strom nicht merklich, wenn die Berührungsflächen klein sind. Künstliches graues Schwefelzinn, Blende, Zinnober, Eisenglanz (*haematite*, *Elba iron ore*), Magneteisenstein, Zinnstein, Wolfram, geschmolzenes und erkaltetes Kupferoxydul, Quecksilberoxyd.

1822) Einige der vorstehenden Substanzen sind hinsichtlich ihres Leitvermögens sehr merkwürdig. Dieſs ist der Fall mit der Lösung von Schwefelkalium (1813) und der salpetrigen Säure (1816), wegen der grofsen Stärke dieses Vermögens. Die Hyperoxyde vom Mangan und Blei sind noch merkwürdiger durch den Besitz dieses Vermögens, da die Protoxyde dieser Metalle weder den schwachen Thermostrom noch den mächtigen Strom einer Volta'schen Batterie leiten. Dieser Umstand machte mich besonders begierig das Leitvermögen beim Bleihyperoxyd zu bestätigen. Ich behandelte rothes Bleioxyd mit successiven Portionen Salpetersäure, kochte das so erhaltene braune Oxyd Tage lang mit mehren Portionen destillirten Wassers aus, bis jede Portion von Salpetersäure und salpetersaurem Blei entfernt worden war, und trocknete es darauf vollständig. Dennoch liefs es, wenn es in Pulverform, und also innerhalb seiner eigenen Masse in sehr unvollständiger Berührung war, zwischen zwei Pla-

tinplatten gepreſst und so in die thermo-elektrische Kette gebracht worden, den Strom leicht durch.

II. Leitende, doch unthätige Ketten mit einer Flüssigkeit oder einem Elektrolyt.

1823) De la Rive schon hat den Fall von Aetzkali, Eisen und Platin angeführt [1]), um zu zeigen, daſs da, wo keine chemische Action, auch kein Strom vorhanden ist. Mein Zweck ist, die Anzahl solcher Fälle zu vermehren, andere Flüssigkeiten als Kali anzuwenden, und zwar solche, welche schwache Ströme gut leiten, sie auch im concentrirten und verdünnten Zustande anzuwenden, und so die experimentellen und argumentirenden Beweise, durch die endlich die groſse Frage entschieden werden muſs, zu häufen.

1824) Ich gebrauchte zunächst Schwefelkalium, da es ein gut leitender Elektrolyt ist, der jedoch nicht chemisch wirkt (1811), sobald es mit Eisen und Platin zur Kette geschlossen ist. Die angewandte Vorrichtung zeigt Taf. III Fig. 4; *D* und *F* sind zwei Glashäfen, gefüllt mit concentrirter Schwefelkaliumlösung (1812), in welcher vier Metallplatten von etwa 0,5 Zoll Breite und zwei Zoll Länge des eingetauchten Theils stehen; drei derselben, bezeichnet mit *P*, *P*, *P* sind von Platin, eine, bezeichnet *E*, von Eisen. Sie sind durch Eisen- und Platindrähte verbunden, und bei *G* ist ein Galvanometer eingeschaltet. In dieser Vorrichtung sind drei unmittelbare Berührungen zwischen Platin und Eisen, nämlich in *a*, *b* und *x*. Die beiden ersten sind einander entgegengesetzt, und können demnach als die gegenseitigen Kräfte neutralisirend angesehen werden; allein der dritten wird durch keinen Metallcontact entgegengewirkt, und sie kann demnach verglichen werden, entweder mit dem

1) *Philosoph. Magazine*, 1837, *XI.* 275. (Annalen, Bd. XXXX S. 367.)

Unterschiede von *a* und *b*, wenn die eine Stelle wärmer ist als die andere, oder mit sich selbst, wenn sie im warmen oder kalten Zustande ist (1830), oder mit der Kraft der chemischen Action, wenn ein zu solcher Action fähiger Körper eingeführt wird (1831).

1825) Wenn diese Vorrichtung geschlossen wird, ist durchaus kein Strom vorhanden und die Galvanometernadel bleibt in Ruhe. Dennoch ist die Kette durchgänglich für einen sehr schwachen Strom; denn eine Temperaturdifferenz an einer der Verbindungsstellen *a*, *b* oder *x* veranlafst einen entsprechenden Thermostrom, welcher augenblicklich durch das Galvanometer entdeckt wird, indem die Nadel bleibend auf 30°, 40° und selbst 50° abgelenkt wird.

1826) Um diesen eigenen und normalen Zustand zu erhalten, sind jedoch gewisse Vorsichtsmafsregeln nothwendig. Zunächst wird, wenn die Kette, bis auf die Eintauchung der Eisen- und Platinplatte in den Hafen *D*, überall geschlossen ist, bei dieser Eintauchung ein Strom entstehen, vom Platin (welches positiv erscheint) durch die Flüssigkeit zum Eisen. Dieser dauert vielleicht fünf oder zehn Minuten, oder wenn das Eisen nicht sorgfältig gereinigt worden, mehre Stunden. Er rührt her von einer Wirkung der Schwefelleberlösung auf *Eisenoxyd*, und nicht von einer Wirkung auf metallisches Eisen. Wenn dieser Strom aufhört, kann man die störende Ursache als erschöpft betrachten. Die experimentellen Beweise von der Richtigkeit dieser Erklärung, werde ich später (2049) angeben.

1827) Eine andere Vorsicht betrifft die Wirkung zufälliger Bewegungen der Platten in der Lösung. Wenn man zwei Platinplatten in die Lösung dieses Schwefelkaliums stellt und die Kette darauf schliefst, so wird wenn die Vorrichtung vollkommen ist, ein eingeschlossenes Galvanometer keinen Strom anzeigen; wenn aber eine der Platten herausgezogen, auf wenige Secunden a

die Luft gebracht und dann wieder hineingesetzt wird, erweist sie sich negativ gegen die andere, und erzeugt einen Strom, der eine kurze Zeit dauert [1]). Dasselbe geschieht, wenn die beiden Platten aus Eisen und Platin oder sonst einem von dem Sulphuret nicht angegriffen werdenden Metall oder Stoff bestehen. In diesen Fällen rührt der Strom von der Veränderung her, welche die an der Platte haftende Schicht von Schwefelkaliumlösung durch die Luft erleidet [2]); schon eine weit schwächere Ursache als diese erzeugt einen Strom, denn wenn man eine der Platinplatten herauszieht, gut abwäscht, trocknet und selbst erhitzt, wird sie, bei Wiederhineinsteckung, fast sicher den negativen Zustand auf ein oder zwei Secunden zeigen.

1828) Diese und andere störende Ursachen (*disturbing causes*) scheinen bei diesen Versuchen um so gröfser, als die angewandte Lösung ein vortrefflicher Leiter ist, sie treten aber nicht ein, sobald man jede Störung (*disturbance*) der Platten oder der Lösung verhütet; dann erlangt, wie zuvor gesagt, das Ganze einen normalen und vollkommen unthätigen Zustand.

1829) Hier haben wir demnach eine Vorrichtung, bei welcher der Contact von Platin und Eisen volle Freiheit hat jede Wirkung hervorzubringen, die er hervorzubringen vermag; und doch was ist die Folge? Durchaus nichts. Es geschieht nicht, weil der Elektrolyt ein so schlechter Leiter wäre, dafs der Strom nicht durchgehen könnte, denn Ströme, weit schwächer als dieser vermuthlich ist, gehen leicht durch (1813), und der an-

1) Marianini hat ähnliche Erscheinungen beobachtet, als er von zwei, in Salpetersäure getauchten Platten die eine an die Luft brachte. *Ann. de chim.* 1830, *XLV. p.* 22.

2) Becquerel hat schon vor langer Zeit die Wirkung der Luft auf eine, in gewisse Lösungen getaucht gewesene Platte beschrieben. Gewöhnlich wird die der Luft ausgesetzte Platte positiv bei Wiedereintauchen. *Ann. de chim.* 1824, *XXV. p.* 405.

gewandte Elektrolyt leitet ungleich stärker als die gewöhnlich in Volta'schen Ketten angewandten, bei denen der Strom doch als vom Contact abhängig betrachtet wird. Der einfache Schluſs, zu welchem dieser Versuch führt, ist meiner Meinung nach der, daſs der Contact von Eisen und Platin durchaus ohne elektromotorische Kraft ist (1835. 1859. 1889).

1830) Wenn der Contact ächt thätig und wirksam gemacht wird, indem man gemäſs der schönen Entdekkung von Seebeck seine (des Berührungspunktes. *P.*) Temperatur verschieden macht von der der übrigen Kette, so wird die Strom-erzeugende Kraft sichtbar (1824). Dieſs befähigt uns, die vorausgesetzte Kraft des bloſsen Contacts mit dem eines Thermo-Contacts zu vergleichen, und wir finden, daſs der letztere unendlich gröſser ist als der erstere, denn der erste ist Null. Denselben Vergleich zwischen dem bloſsen Contact und dem Thermo-Contact kann man anstellen, indem man den in gewöhnlicher Temperatur gehaltenen Contact bei *c* gegen die entweder erwärmten oder erkälteten Contacte bei *a* oder *b* wirken läſst. Sehr geringe Aenderungen in der Temperatur an diesen Orten erzeugen augenblicklich den entsprechenden Strom; allein der bloſse Contact bei *x* thut nichts.

1831) So glaube ich auch, daſs sich bei *x* ein wahrer und philosophischer, und selbst strenger Vergleich machen läſst zwischen der angenommenen Wirkung des bloſsen Contacts und der der chemischen Action. Denn wenn man bei *x* die Metalle trennt, uud ein mit verdünnter Säure oder Salzlösung benetztes Papier, oder nur die Zunge oder einen feuchten Finger einschiebt wird ein Strom erzeugt, weit stärker als der, den die Thermo-Wirkung (*thermo-currents*) hervorbringen kann (1830), und zwar vom Eisen durch die eingeschaltete Säure oder sonstige Flüssigkeit zu dem Platin. Dies ist ein Fall von einem Strom aus chemischer Wirkung

ohne irgend ein Metall-Contact in der Kette, von dem für einen Moment die Wirkung abhängig angenommen werden kann (879); es ist selbst ein Fall, wo der Metall-Contact gegen chemische Action vertauscht wird, mit dem Resultat, dafs wo der Contact als ganz unwirksam befunden worden, die chemische Action einen sehr kräftigen Strom erzeugt.

1832) Es ist deshalb ganz unnöthig zu sagen, dafs derselbe experimentelle Vergleich an jedem der Contacte *a* oder *b* gemacht werden kann.

1833) Angenommen für den Augenblick, die Combination beweise, dafs der Contact zwischen Platin und Eisen bei *x* keine elektromotorische Kraft habe (1835. 1859), so folgt auch, dafs der Contact des Platins oder Eisens mit irgend einem anderen Metalle keine solche Kraft besitzt. Denn, wenn ein anderes Metall, wie Zink, zwischen das Eisen und Platin bei *x* (Fig. 4) eingeschaltet wird, entsteht kein Strom; und doch zeigt die Probe mit einer geringen Erwärmung bei *a* und *b* durch den entsprechenden Strom, dafs die Kette jeden Strom, der durchzugehen sucht, leitet. Dafs die Contacte von Zink mit Eisen und mit Platin von gleicher elektromotorischer Kraft seyen, wird keinen Augenblick von den Anhängern der Contacttheorie angenommen; wir müfsten also eine resultirende Wirkung haben, die gleich wäre dem Unterschiede der beiden Kräfte und einen gewissen Strom erzeugte. Nun aber wird kein Strom erzeugt; folglich schliefse ich, unter obiger Annahme, diefs beweise, dafs die Contacte *Eisen-Zink* und *Platin-Zink* ganz ohne elektromotorische Kraft sind.

1834) Gold, Silber, Kalium und Kupfer wurden bei *x* eingeschaltet, doch mit eben so negativem Erfolg; und ohne Zweifel möchte es sich so mit jedem andern Metalle verhalten, selbst nach der von den Anhängern der Contacttheorie zwischen den Metallen angenommenen Relation (1809). Dasselbe negative Resultat ergab

sich bei Einschaltung manches anderen leitenden Körpers an jenen Ort, z. B. der schon (1820) als gute Leiter des Thermo-Stroms erwähnten; und dieſs beweist, glaube ich, daſs der Contact irgend eines desselben mit Eisen und Platin gänzlich unwirksam ist als Quelle von elektromotorischer Kraft.

1835) Die einzige Antwort, welche die Contacttheorie mir scheint auf die vorstehenden Thatsachen und Schlüsse geben zu können, ist zu sagen, daſs die Lösung des Schwefelkaliums in dem Gefäſs *D* (Fig. 4 Taf. III) als ein Metall wirke (1809), und dadurch alle Contacte in der Kette genau aufgewogen seyen. Ich will mich für jetzt nicht dabei aufhalten, zu zeigen, daſs es für die Contacttheorie der Volta'schen Säule (1810. 1861) wesentlich sey, *das Gesetz*, welches für die Metalle und starren Leiter gelten soll, aber nur eine Annahme ist, doch in Bezug auf die Elektrolyte oder Flüssigkeiten in der Volta'schen Säule aufzugeben (1810. 1861) [1]) oder zu beweisen, daſs die Elektrolyte nur darin den Metallen nicht gleich seyen, daſs sie keine elektromotorische Contactkräfte haben; vielmehr will ich, da ich glaube, dieſs werde in Kurzem sehr klar werden, in den experimentellen Resultaten weiter gehen, und diese Punkte späterhin wieder aufnehmen (1859. 1889).

1836) Der Versuch wurde nun wiederholt, mit der einzigen Abänderung, daſs, statt des Eisens (1824), eine Stange *Nickel* genommen wurde [2]). Auch jetzt ergab

1) Siehe Fechner's Worte, *Phil. Magazine*, 1838, *XIII p.* 377. (Annal. Bd. XXXXII S. 512.)

2) Es giebt eine andere Form dieses Versuchs, die ich zuweilen anwandte; sie besteht in der Fortlassung des Glases *F* (Fig. 4) und unmittelbarer Verbindung der darin stehenden Platinplatten. Die Vorrichtung kann dann als drei Contacte zwischen Platin und Eisen darbietend angesehen werden, zwei in der einen Richtung und eine in der andern wirkend. Die Vorrichtung und Resultate sind wesentlich dieselben als die schon gegebenen. Eine noch einfachere, und

sich die Combination als ein guter Leiter für schwache Thermoströme; allein als äufserst unwirksam als Voltasche Kette, wenn Alles gleiche Temperatur hatte, und die nöthigen Vorsichtsmafsregeln getroffen waren (2051). Einschaltung von Metallen am Berührungspunkt x war so wirkungslos als zuvor (1834); dagegen eine Einschaltung von chemischer Action daselbst von eben so auffallendem Einflufs wie früher (1831). Alle Resultate gingen in der That den früher erhaltenen parallel; und wenn die damals gemachten Schlüsse richtig waren, so folgt nun, dafs auch der Contact von Platin und Nickel mit einander oder mit irgend sonst einem bei x eingeschalteten Metall oder starren Leiter ganz ohne elektromotorische Kraft ist [1]).

1837) Auf gleiche Weise wurden viele andere Metalle paarweise verglichen, wobei sie durch Schwefelkaliumlösung an der einen Seite und durch gegenseitigen Contact an der andern verknüpft waren. Folgendes sind Fälle dieser Art: *Eisen* und *Gold; Eisen* und *Palladium; Nickel* und *Gold; Nickel* und *Palladium; Platin* und *Gold; Platin* und *Palladium.* In allen diesen Fällen waren die Resultate dieselben wie bei den Combinationen von *Eisen* und *Platin.*

1838) Es ist nothwendig, die gehörige Vorsicht zu treffen, dafs man die Vorrichtungen in einem untadelhaften Zustande habe. Oft geschieht es, dafs die erste Ein-

doch eben so entscheidende Vorrichtung für manche Argumente ist die, dafs man das Eisen zwischen a und b ganz fortläfst, so dafs man nur einen Contact, den bei x, zu betrachten hat.

1) Ein Stück Nickel war, bei seiner Eintauchung, sieben bis acht Minuten lang positiv gegen Platin; darauf wurde es neutral. Herausgenommen schien es eine gelbliche Farbe zu besitzen, wie wenn es mit einer Haut von Schwefel bekleidet wäre; ich vermuthe diefs Stück habe gleich Blei (1885) und Wismuth (1895) gewirkt. Es ist schwierig, reines und vollkommen dichtes Nickel zu bekommen; sobald es poröse ist, erzeugt die in den Poren zurückgehaltene Substanz Ströme.

tauchung der Platten eine Ablenkung giebt. In der That ist es fast unmöglich zwei Platten *desselben Metalls* in eine Lösung zu tauchen, ohne eine Ablenkung zu erhalten; allein diese verschwindet alsbald, und dann kann die Kette zur Untersuchung benutzt werden (1826). Zuweilen erhält man eine schwache, aber mehr anhaltende Ablenkung der Nadel. Wenn z. B. Platin und Palladium die Metalle sind, ist der erste Effect ein Strom, der die Nadel um 3° ablenkt und das Platin als positiv gegen das Palladium erweist. Die Wirkung von 3° ist jedoch fast nichts im Vergleich zu der eines bloſsen Thermostroms, da dieser eine Ablenkung von 60° und mehr bewirkt; überdieſs hat jene Wirkung, gesetzt auch sie wäre wesentlich, eine falsche Richtung für die Contacttheorie. Ich bin jedoch geneigt, sie für jene Kraft zu halten, welche Platin und Palladium besitzen, Verbindungen und Zersetzungen zu bewirken, ohne selbst mit in die Verbindung einzutreten. Ich habe gelegentlich gefunden, daſs wenn man eine Platinplatte eine Stunde lang in einer starken Schwefelkaliumlösung liegen läſst, eine kleine Menge Schwefel auf dieselbe abgesetzt wird. Was auch die Ursache des schwachen Stroms seyn mag, so ist er doch zu schwach, um eine Stütze für die Contacttheorie seyn zu können; während er andererseits feine (*delicate*), und deshalb starke Anzeigen zu Gunsten der chemischen Theorie liefert.

1839) Die Gestalt und Anordnung des Glashafens *D* (Fig. 4 Taf. III) wurde so verändert, daſs Versuche mit andern Körpern als Metalle angestellt werden konnten. Die Schwefelkaliumlösung wurde in ein flaches Gefäſs gegossen und die Platinplatte so gebogen, daſs der eingetauchte Theil dem Boden des Gefäſses entsprach. Auf diesen wurde ein lose zusammengeschlagenes Stück Tuch in die Lösung gelegt, und auf dieses wiederum das mit dem Platin zu vergleichende Mineral oder Material. Die Flüssigkeit hatte solche Tiefe, daſs ein Theil der

Substanz in derselben war, das Uebrige aber rein und trocken blieb. Auf letzteren Theil wurde der die Kette schliefsende Platindraht gestellt. Die Anordnung dieses Theils der Kette sieht man im Durchschnitte in Fig. 5 Taf. III, wo *H* ein Stück Bleiglanz vorstellt, das mit dem Platin *P* verglichen werden soll.

1840) Auf diese Weise wurden *Bleiglanz*, dichter gelber *Kupferkies*, *Schwefelkies*, *Oxydkügelchen von verbranntem Eisen* mit *Platin* verglichen, und dabei Schwefelkaliumlösung als Elektrolyt in der Kette benutzt; die Resultate waren dieselben wie früher bei Metallen (1829. 1833).

1841) Späterhin zu beschreibende Versuche haben Anordnungen, in welchen, mit demselben Elektrolyt, *Bleiglanz* verglichen wurde mit *Gold*, *Palladium*, *Eisen*, *Nickel* und *Wismuth* (1885. 1886), auch *Schwefelwismuth* mit *Platin*, *Gold*, *Palladium*, *Eisen*, *Nickel*, *Blei* und *Schwefelblei* (1894); und immer mit demselben Resultat. Wo keine chemische Action vorhanden war, ward auch kein Strom gebildet; obgleich die Kette ein vortrefflicher Leiter war, und der Contact da war, durch welchen, wie es in der Contacttheorie angenommen wird, ein solcher Strom erzeugt werden mufste.

1842) Statt der starken Auflösung des gelben Schwefelkaliums wurde nun eine schwache, bestehend aus einem Volum der starken (1812) und zehn Volumen Wasser, angewandt. In diese Flüssigkeit wurden, wie zuvor (1824) Platten von Platin und Eisen gestellt. Zuerst war das Eisen negativ (2049); allein in zehn Minuten war es neutral und die Nadel auf 0° [1]). Ein

1) In diesen und den ähnlichen früheren Fällen wurde dafür gesorgt, das Platin von jeder reagirenden Kraft, die seine Oberfläche durch Wirkung des vorhergehenden Stroms erlangt haben mochte, zu befreien, dadurch, dafs man es von den andern Metallen trennte und in der Flüssigkeit auf einen Augenblick mit einer andern Platinplatte berührte.

bei x erregter schwacher chemischer Strom (1831) und selbst ein Thermostrom ging mit Leichtigkeit durch. Eine starke und eine schwache Lösung dieses Elektrolyten zeigen also gleiche Erscheinungen. Bei fernerer Verdünnung der Lösung war in derselben das Eisen, nach dem ersten Effect, bleibend aber schwach positiv. Nach einiger Zeit fand sich jedoch in allen solchen Fällen schwarzes Sulfuret hie und da auf dem Eisen. Geröstetes Eisen war negativ gegen Platin (2049) in dieser sehr schwachen Lösung, welche durch directe chemische Action metallisches Eisen positiv machen könnte.

1843) In allen vorhergehenden Versuchen bestand der angewandte Elektrolyt aus einer Lösung von Schwefelkalium. Jetzt vertauschte ich denselben gegen einen andern, von sehr verschiedener Natur, nämlich gegen *grüne salpetrige Säure* (1816), welche, wie schon gezeigt, ein vortrefflicher Leiter der Elektricität ist. Als Metalle dienten Eisen und Platin, beide in Form von Drähten. Das Gefäfs, in das sie eingetaucht wurden, war eine Röhre wie die früher (1815) beschriebene. Im Uebrigen war die Vorrichtung ähnlich der schon gebrauchten (1824. 1836). Anfangs entstand ein Strom, wobei das Eisen in der Säure positiv gegen das Platin war; doch dieser *verschwand schnell* und die Galvanometernadel kam auf 0°. In diesem Zustande konnte die Kette jedoch nicht in allen Stücken mit einer, in der Schwefelkaliumlösung der Elektrolyt ist (1824), verglichen werden; denn, obwohl sie den Thermostrom von Antimon und Wismuth bis zu einem gewissen Grade leitete, so war doch dieser Grad sehr gering, verglichen mit dem der früheren Vorrichtung, oder derjenigen Kette, in welcher die salpetrige Säure sich zwischen zwei Platinplatten befand (1816). Diese merkwürdige Schwächung ist Folge des eigenthümlichen Zustandes, welchen, wie es Schönbein durch seine zahlreichen Versuche so wohl

beschrieben und erläutert hat, das Eisen annimmt. Indefs, wiewohl es zugegeben werden mufs, dafs das Eisen in Berührung mit der Säure sich in einem besonderen Zustand befindet (1951. 2001. 2033), so ist es doch auch klar, dafs eine Kette, bestehend aus Platin, Eisen, passivem Eisen (*peculiar iron*) und salpetriger Säure, keinen Strom erzeugt, wiewohl sie einen Thermostrom leitet.

1844) Wenn aber der Contact von Platin und Eisen eine elektromotorische Kraft besitzt, warum erzeugt er keinen Strom? Erwärmung (1830) oder eine geringe chemische Action (1831) an der Berührungsstelle, erzeugt einen Strom, und die letztere sogar einen starken. Wenn nun jedes Andere als der Contact einen Strom erzeugen kann, warum thut es denn dieser nicht? Die einzigen Antworten darauf sind: dafs das passive Eisen dieselben elektromotorischen Eigenschaften und Relationen als das Platin besitze, oder dafs die salpetrige Säure unter demselben Gesetze wie die Metalle stehe (1809. 1835), und dadurch die Summe aller Contacteffecte vernichtet werde, oder ein genaues Aufheben der Kräfte erfolge. Dafs das Eisen in sofern dem Platin gleiche als es an seinen Contactpunkten keine elektromotorische Kraft ohne chemische Action besitze, glaube ich; dafs es aber diesem in seinen elektrischen Actionen unähnlich sey, erhellt aus der Verschiedenheit zwischen den beiden, sowohl in concentrirter als in verdünnter Salpetersäure, aus der sehr grofsen Verschiedenheit, mit der sie elektrische Ströme in Salpetersäure und Schwefelkalium führen, und auch aus andern Verschiedenheiten. Dafs die salpetrige Säure, was ihr Contactvermögen betrifft, von den übrigen Elektrolyten getrennt, und mit den Metallen in dem, was bei diesen nur eine Annahme ist, zusammengestellt werden müsse, ist eine willkührliche Erklärungsweise, deren Schwierigkeit bei dem Schwefelkalium (1835. 1859. 1839. 2060) späterhin in Betracht kommen wird.

1845) Dem Elektrochemiker ist der Fall nur iner von den vielen starken Beispielen, welche zeigen, dafs wo chemische Action in der Volta'schen Kette fehlt, kein Strom zu Stande kommen kann, und dafs, mag Schwefelkaliumlösung oder salpetrige Säure der Elektrolyt oder die verbindende Flüssigkeit seyn, doch das Resultat dasselbe ist, und der Contact sich als elektromotorische Bedingung unwirksam erweist.

1846) Ich brauche wohl nicht zu sagen, dafs die Einschaltung anderer Metalle zwischen das Eisen und das Platin an ihrer Berührungsstelle keinen Unterschied in den Resultaten herbeiführt (1833. 1834) und keinen Strom erzeugt; während, wie ich gesagt, eine Erwärmung oder chemische Action daselbst, ihre entsprechenden Wirkungen hervorbringt. Allein diese Parallelen in Wirkung und Nichtwirkung zeigen die Identität der Natur dieser Kette (ungeachtet der Bildung des passiven Zustandes auf der Oberfläche des Eisens) und der mit Schwefelkaliumlösung; so dafs alle aus letzterer gezogenen Schlüsse auch hier anwendbar sind, und wenn diese als Beweis gegen die Contacttheorie fest steht, dasselbe auch von jener gilt.

1847) Ich gebrauchte nun Eisenoxyd und Platin als Extreme des starren Theils der Kette und salpetrige Säure als Flüssigkeit, d. h. ich überzog Eisendraht, durch Erhitzung über der Weingeistflamme, mit einer Oxydschicht, in der Weise, wie es von Schönbein bei seinen Versuchen empfohlen worden ist, und wandte ihn nun statt des blanken Eisens an (1843). Das Eisenoxyd war anfangs schwach positiv, und unmittelbar darauf neutral. Nun gab diese Kette, gleich der vorigen, keinen Strom bei gewöhnlichen Temperaturen; allein im Leitvermögen wich sie sehr von jener ab, indem sie für den Thermostrom ein sehr vortrefflicher Leiter war, und das Eisenoxyd nicht jenes Hemmnifs für den Strom darbot, wie es das passive Eisen that (1843. 1844). Eisenoxyduloxyd

(*Scale oxide of iron*) und Platin bringen also, wenn salpetrige Säure die dritte Substanz in der Probekette ist, keinen Strom durch Contact hervor; und so stimmen diese Resultate mit den früher erhaltenen, wobei die dritte Substanz aus Schwefelkaliumlösung bestand.

1848) Bei Anwendung von salpetriger Säure ist es nöthig gewisse Vorsichtsmafsregeln zu nehmen. Wenn nämlich aus grüner salpetriger Säure, Platindrähten und einem Galvanometer eine Kette gebildet wird, so sind nach wenigen Secunden alle Spuren des Stroms verschwunden, der durch die anfänglichen Störungen entstanden ist; bringt man aber einen der Drähte an die Luft und darauf sogleich wieder in seine frühere Stellung, so bildet sich ein Strom, und dieser Draht ist, durch den Elektrolyten hin, negativ gegen den andern. Wird einer der Drähte nur bis zu geringer Tiefe, z. B. einen Viertelzoll tief, in die Säure getaucht, so bewirkt eine Hebung dieses Drahts von nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Zoll und augenblickliches Wiederhinstellen denselben Effect. Diese Wirkung entspringt aus der Verdampfung der salpetrigen Säure an dem herausgezogenen Draht (1937). Ich werde späterhin hierauf zurückkommen; für jetzt wünsche ich nur die daraus fliefsende Vorsichtsmafsregel zu bezeichnen, nämlich die Nothwendigkeit, die eingetauchten Drähte während des Versuchs ungestört zu lassen.

1849) Ich schritt nun zu den Thatsachen, die Schönbein über die Beziehung des Eisens zur Salpetersäure bekannt gemacht hat, und gebrauchte dabei diese Säure als Flüssigkeit in einer aus Eisen und Platin gebildeten Volta'schen Kette. Reine Salpetersäure hat so wenig Leitvermögen (1817), dafs sich voraussetzen läfst, sie sey fähig, jeden entspringenden Strom aus der Contactwirkung zwischen Eisen und Platin zu hemmen, und überdiefs kann man ihr bei diesen Versuchen vorwerfen, dafs sie, da sie ein

wenig auf das Eisen einwirkt, einen chemisch erregten Strom erzeuge, welcher seine Wirkung mit dem des Contactstroms vermische, wogegen hier die Aufgabe ist, durch Ausschliefsung solcher chemischen Action, den Einfluſs des Contactes bloſszulegen. Dennoch stimmen die mit ihr erhaltenen Resultate mit den vollkommneren, die bereits beschrieben wurden; denn wiewohl in einer Kette aus Eisen, Platin und Salpetersäure durch die vereinten Wirkungen der chemischen Action auf das Eisen und des Contacts zwischen Eisen und Platin ein Strom von einer gewissen constanten Kraft hervorgebracht wird, wie es das Galvanometer anzeigt, so bewirkt doch eine kleine chemische Action, die wie zuvor (1831) an der Contactstelle des Eisens und Platins in Spiel gesetzt wird, einen bei weitem stärkeren Strom. Wenn nun von dem schwächeren Strom derjenige Theil, der von der chemischen Action herrührt, abgezogen wird, wie wenig Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, daſs irgend eine Wirkung aus dem Contact der Metalle hervorgehe.

1850) Allein *rothe Salpetersäure*, mit Platinplatten, leitet einen Thermostrom gut, selbst wenn sie bedeutend verdünnt ist (1818). Gebraucht man eine solche rothe Säure zwischen Eisen und Platin, so ist das Leitvermögen so stark, daſs die Hälfte des permanenten Stroms durch einen entgegengesetzten Thermostrom von Wismuth und Antimon überwältigt werden kann. So ist ein Art Vergleich gemacht zwischen einem Thermostrom einerseits und einem Strom aus den vereinigten Effecten der chemischen Action auf das Eisen und des Contactes zwischen Eisen und Platin andererseits. Erwägt man nun wie schwach angenommenermaſsen ein Thermostrom ist, so wird man beurtheilen, wie stark der aus dem Contact entspringende Theil des andern Stroms auf's Höchste seyn könne, und wie wenig derselbe fähig sey, die stärkeren Ströme der gewöhnlichen Volta'schen Combinationen zu erklären.

1851)

Digitized by Google

1851) Wenn statt des blanken Eisendrahts ein in der Weingeistflamme oxydirter mit Platin in reiner starker Salpetersäure angewandt wird, so erhält man einen schwachen Strom, wobei das Eisenoxyd positiv gegen das Platin, und das Resultat in der Hauptsache wie beim Eisen ist. Bei Anwendung einer mit vier Volumtheilen Wasser verdünnten Säure ist die Ablenkung sogar schwächer als bei der concentrirten Säure, und es sind die empfindlichsten Mittel erforderlich, um den Strom zu beobachten. Allein in beiden Fällen findet, wenn an der Contactstelle eine chemische Wirkung eingeschaltet wird, der entstandene Strom einen guten Durchgang, und selbst ein Thermostrom erweist sich kräftiger als irgend einer aus dem Contact entspringender.

1852) In diesen Fällen ist es am sichersten, den oxydirten Eisendraht ganz unterzutauchen, und ihn dort mit einem Platindraht zu berühren; denn wenn das oxydirte Eisen aus der Säure in die Luft hineinragt, ist man fast gewifs, dafs er von der vereinten Wirkung der Luft und der Säure, an deren Gränzfläche, zu leiden hat.

(Schlufs in Heft IV.)

XI. *Ueber die beim Schmelzen verschwindende Wärme; von Hrn. C. Despretz.*

(*Compt. rend. T. XI p.* 806. Auszug.)

Die vollständige Lösung der Aufgabe über die Schmelzwärme erfordert viele Versuche. Unumgänglich mufs man kennen: 1) den Schmelzpunkt, 2) die specifische Wärme beim starren Zustande für mehre Temperaturen, 3) die specifische Wärme beim flüssigen Zustand, und 4) die beim Schmelzen verschwindende Wärme. Auch ist es nöthig, die Volumsänderung beim Flüssigwerden zu mes-

sen, um den Antheil der Ausdehnung an dem Phänomen beurtheilen zu können.

Black mufste nothwendig seine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand richten, da er zuerst klare Ideen über die latente Wärme hatte, d. h. über die beim Schmelzen oder Verdampfen ohne Temperaturänderung verschwindende Wärmemenge. Allein da er weder den von der Wirkung des starren Körpers noch den von der Wirkung des flüssigen Körpers herrührenden Effect sonderte, so erhielt er sehr von der Wahrheit abweichende Resultate. So erhielt er für die latente Wärme des Zinns 277°, eine 20 Mal zu grofse Zahl, für die des Wachses 97°, ebenfalls eine viel zu grofse Zahl. Er schüttete den geschmolzenen Körper einfach in Wasser.

Rudberg hielt die Mengungsmethode nicht für zweckmäfsig bei dieser Untersuchung, sondern gab der Erkaltungsmethode den Vorzug, einer Methode, die er übrigens auch nur als approximativ erkannte [1]). Man begreift diefs leicht, wenn man weifs, dafs dieser ausgezeichnete Physiker die Zeit, welche die geschmolzene Substanz innerhalb desjenigen Theils der Skale, der ihren Schmelzpunkt umfafst, zum Erkalten um 10° gebraucht, mit der Zeit vergleicht, welche das Qecksilber in demselben Theil der Skale zum Erkalten um dieselbe Zahl von Graden erfordert. Dieser Vergleich kann nur zu wenig strengen Resultaten führen, da während der Erstarrung des Körpers die Temperatur, und folglich auch die Erkaltungsgeschwindigkeit stationär bleibt, während diese Geschwindigkeit beim Erkalten des Quecksilbers unaufhörlich variirt.

Ein Hindernifs, welches auf dem ersten Blick die Mengungsmethode verwerflich zu machen scheint, liegt in der Erzeugung einer gewissen Menge Wasserdampf beim Moment der Eintauchung des heifsen Körpers in das kalte Wasser. Wäre dieser Uebelstand unvermeidlich, so würde diese Methode zur Bestimmung der beim Schmel-

1) Annalen, Bd. XIX S. 125. *P.*

zen verschwindenden Wärme unanwendbar seyn; allein glücklicherweise ist es mir gelungen, diese Fehlerquelle vollständig zu heben.

Der Apparat, den ich gegenwärtig anwende, und bei dem man die Bildung der kleinsten Dampfmenge vermeidet, besteht aus einer doppelten Büchse von sehr dünnem Messingblech. Der äufsere Theil dieser Büchse, der als Deckel dient, stellt eine kreisrunde tiefe Fuge dar, welche man im Moment der Eintauchung mit Wasser füllt, so dafs kein Wärmeverlust stattfindet, da der heifse Körper auf allen Seiten von Wasser umhüllt ist, wenn auch die Eintauchung erst nach einer oder zwei Minuten vollendet ist. Dieser letztere Apparat scheint nichts zu wünschen übrig zu lassen. Nur mufs man vermeiden, dafs das kalte Wasser mit dem geschmolzenen Metall in Berührung komme, weil die plötzliche Erstarrung einer beträchtlichen Portion des Metalls eine Störung des Versuchs bewirkt, und oft einen Theil dieses Metalls zur Büchse, aber nicht zum Wasser herauswirft. Wenn Alles im Wasser bleibt, so kann der Versuch gut seyn; allein der Versuch dauert länger, weil man das Metall sammeln und abermals schmelzen und wägen mufs. Bei Anstellung des Versuchs stellt man diese doppelte Büchse auf einen Tisch neben dem Calorimeter. Ein Thermometer giebt die Temperatur der Büchse.

Die Masse des Körpers, mit der man arbeitet, richtet sich nach der Natur desselben; je gröfser seine specifische Wärme und je höher sein Schmelzpunkt, desto kleiner mufs seine Masse seyn, weil die sehr empfindlichen Thermometer, die zur Temperatur des Calorimeters angewandt werden, nur einen kleinen Umfang der Skale haben. So nimmt man beim Schwefel ein Kilogramm, beim Zinn zwei K., beim Wismuth und Blei drei bis vier Kilogramm.

Der Calorimeter besteht aus einem cylindrischen Gefäfs von sehr dünnem Kupfer. Er ruht auf einem Ge-

Digitized by Google

stell von recht trocknem Holz, keilförmig zugeschnitten, damit es nur einige Berührungspunkte mit ihm habe. Bei dieser Vorrichtung ist die Erkaltung oder Erwärmung, vermöge der Wirkung umgebender Körper, dieselbe, wie wenn das Instrument blofs in der Luft aufgehangen wäre. Dieser Calorimeter enthält ungefähr 6 Kilogramm Wasser. Man wägt das Wasser bei jedem Versuch auf einer Wage, die bei einer Belastung von 20 bis 24 Kilogramm noch weniger als ein Gramm angiebt.

Drei Thermometer geben die Temperatur zu Anfange und zu Ende des Versuchs. Ein einziges wäre unzureichend für eine so grofse Wassermenge. Die Schwäche der Temperaturerhöhung macht die Anwendung sehr empfindlicher Thermometer erforderlich. Bei den von mir angewandten ist jeder Skalentheil 4 Millimeter lang, und entspricht 0,05 Centigrad. Diese grofse Empfindlichkeit erlaubt die Hälfte und selbst ein Viertel eines Hundertels vom Grad abzulesen. Wohlverstanden handelt es sich hier um Temperatur-Intervall, und nicht um absolute Temperatur.

Man erhitzt das Metall in einer Blechbüchse. Zwei, auf dem Boden derselben, in gleichem Abstande von der Mitte, befestigte Röhren enthalten die Behälter von zwei Thermometern, welche die Temperatur anzeigen. Man berichtigt sie wegen Wirkung der Luft und bezieht sie auf das Luftthermometer nach den Angaben von Dulong und Petit. Diese Büchse wird nicht direct der Wärmequelle ausgesetzt; vielmehr ist sie eingeschlossen in eine zweite Büchse, die wiederum von einer dritten umgeben wird, und die letztere steht im Ofen. Diese doppelte Hülle verzögert zwar die Erhitzung im Ofen, hat aber den Vortheil, die Geschwindigkeit der Erkaltung, bei Abnehmen des Apparats vom Feuer, zu verringern, und so die Ablesung der Temperatur zu erleichtern. Ohne Hülfe einer Vorrichtung zum Verlangsamen

Digitized by Google

der Erkaltungsgeschwindigkeit wäre sogar diese Ablesung unmöglich.

Will man bei einem Versuch den Körper auf eine bestimmte Temperatur bringen, so erhitzt man den aus drei Büchsen bestehenden Apparat, bis die Thermometer eine Temperatur angeben, die um eine gewisse Zahl von Graden unter der gewünschten liegt. Dann nimmt man den Apparat vom Feuer. Die Doppelhülle fährt noch fort, dem Körper Wärme zuzuführen. Wenn das Steigen langsam geworden, bringt man das Ganze an den Beobachtungsort, in eine gewisse Entfernung vom Calorimeter. Man wartet bis die Temperatur ihren Gipfelpunkt erreicht hat, zeichnet nun den Gang der Erkaltung während einer ganzen oder halben Minute auf, um den Wärmeverlust der während der kurzen Zeit der Einführung der mit dem Körper gefüllten Büchse in die vorhin erwähnte Messingbüchse stattfindet, schätzen zu können. Letztere wird gleich darauf geschlossen und in das Wasser des Calorimeters getaucht. Das Gewicht und die Temperatur dieser Hülle sind bekannt, auch ist die Wärmecapacität des Messings neuerlich durch Regnault gegeben; man kann also den Einfluſs dieses Theils des Apparats berechnen. Man bewegt die Flüssigkeit; nach einigen Minuten hebt und senkt man vorsichtig den Dekkel der messingenen Büchse, um nur wenig Wasser auf einmal auf das noch heiſse Metall zu bringen. Man trennt alle Theile unter dem Wasser, bewegt die Flüssigkeit mit einer Art messingenen Löffels von bekanntem Gewicht, und zeichnet die Temperatur von zwei zu zwei Minuten auf.

Man erreicht bald das Maximum, man überschreitet es, man zählt die Erkaltung mehrmals; man erhält sonach sowohl die Maximum-Temperatur als den Wärmeverlust des Apparats während des Versuchs. Die 16 Centimeter langen Behälter des Thermometers enthalten

eine ziemlich beträchtliche Menge Quecksilber; man zieht sie in Rechnung.

Man berechnet nun den Gesammt-Effect, erzeugt vom Körper und der ihn einschliefsenden Büchse. Von diesem subtrahirt man den Effect, den die Büchse für sich bei derselben Temperatur hervorbringt.

Für jetzt will ich nicht die von mir mit Schwefel, Phosphor und Quecksilber angestellten Versuche aufführen, weil die einzelnen Ergebnisse noch nicht hinreichend übereinstimmen. Defsungeachtet will ich bemerken; dafs sich aus diesen Versuchen für den starren Schwefel eine etwas gröfsere Wärmecapacität ergiebt, als Regnault gefunden hat, da das Temperatur-Intervall bei meinen Versuchen gröfser war als bei denen Regnault's. Was die latente Wärme betrifft, so scheint sie eher mit dem Atomgewicht, welches sich aus der von Dumas gefundenen Dampfdichte ergiebt, in Bezug zu stehen, als mit dem von den Chemikern angenommenen Atomgewicht. Diefs scheint zu beweisen, dafs in dem flüssigen Schwefel die Anordnung der Molecule sich der in dem Gaszustande nähere.

Aus unseren Versuchen folgt: 1) *dafs die Wärmecapacität im flüssigen Zustande gröfser ist als im starren;* 2) *dafs die latenten Wärmen beinahe im umgekehrten Verhältnifs der Atomgewichte stehen.*

Diese Relation ist nur annähernd. In der That ist zu begreifen, dafs sie schwerlich streng seyn kann, weil, wie ich bereits 1836 bemerkte [1]), schon das Gesetz des umgekehrten Verhältnisses der Atomgewichte und Wärmecapacitäten nur ein annäherndes ist. Wäre dieses Gesetz ein strenges, so würde es ein anderes Gesetz zur Folge haben, das nämlich, dafs die Veränderung der Wärmecapacität mit der Temperatur bei allen Körpern gleich sey, was indefs selbst nach den Versuchen von Dulong und Petit nicht der Fall ist. Das Gesetz über

1) *Traité élémentaire de physique, p.* 153.

die Veränderung der Capacität wäre nicht mehr möglich, weil dieselben Physiker durch ihre schönen Untersuchungen gefunden haben, dafs die Ausdehnung der starren und flüssigen Körper bei jedem Körper einen besonderen Gang befolgt [1]). Die schon bemerkten Abweichungen von dem Gesetz sind auch vermehrt in einer grofsen Arbeit, die neuerlich der Academie vorgelegt worden. Das besagte Gesetz scheint uns nur für die Gase wahr seyn zu können, die sämmtlich, nach Gay-Lussac, eine gleiche Ausdehnbarkeit besitzen. Wir erlauben uns indefs die Bemerkung, dafs wenn die Beobachtungen, die wir über die Zusammendrückbarkeit der Gase bei steigendem Druck angestellt haben, gegründet sind, das Gesetz des umgekehrten Verhältnisses der Atomgewichte und Wärmecapacitäten nur für Stickgas und Sauerstoffgas strenge richtig seyn würde, da diese, nach Arago und Dulong, dem Mariotte'schen Gesetze noch bei bedeutendem Drucke folgen. Man könnte noch das Wasserstoffgas hinzufügen.

Ersichtlich ist, dafs ein Gesetz, welches für gleich zusammendrückbare Gase gilt, aufhört für Gase von ungleicher Zusammendrückbarkeit zu gelten, wasfür eine Meinung man sich auch übrigens von der Natur der Gase gebildet haben möge.

Hienach sieht man, dafs die von uns aufgestellte Beziehung nur angenähert seyn kann; denn wenn schon eine mit der Temperatur ungleiche Veränderung der Ausdehnung hinreicht, der Einfachheit des umgekehrten Verhältnisses zwischen Atomgewicht und Wärmecapacität zu widerstreben, so mufs eine weit gründlichere Veränderung, wie die, welche den Aggregatzustand bedingt, das Gesetz noch stärker stören. In der That, vergröfsern Wasser und Wismuth ihr Volum beim Erstarren, wäh-

1) Dieselben Betrachtungen habe ich bereits im J. 1830 ausgesprochen. S. Annal. Bd. XIX S. 125. *P.*

Blei, Zinn, Phosphor, Schwefel und Quecksilber es verringern.

Wie dem auch sey, so ist doch erwiesen, dafs für die Veränderung des Aggregatzustands, so gut wie für die der Temperatur, eine innige Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der absorbirten Wärmemenge besteht.

XII. *Ueber das Verhalten des Wassers im Vacuum; von Dr. E. F. August, Director des Real-Gymnasiums in Berlin.*

Die Bestimmung der Spannkräfte des Wasserdunstes bei niedrigen Temperaturen beschäftigte mich in den kälteren Tagen dieses Winters. Ein kleines, wohl ausgekochtes Heberbarometer war mit einem Mefsapparat verbunden, und in dem Vacuo über Quecksilber befand sich etwas Wasser, das bei Anfertigung des Apparats bis zum Zuschmelzen der Röhre kochend erhalten worden war, so dafs sich voraussetzen liefs, dafs die absorbirte Luft aus demselben ziemlich vollständig entfernt war. Gegen den Zutritt neuer Luft schützte der hermetische Verschlufs der Röhre. Die Spannkraft der Wasserdünste wurde durch den Apparat so angegeben, dafs eine Mitwirkung des Luftdrucks nicht vorauszusetzen war. Dieser Apparat wurde in einem Raum, der bis zu -12° R. abkühlte, dauernd aufgestellt, um möglichst viele Ablesungen der Drucksäule des Quecksilbers im anderen Schenkel zu erhalten, über der sich ein vollkommenes Torricelli'sches Vacuum befand. Bei diesen Versuchen ergab sich die merkwürdige Erfahrung, dafs das Wasser über dem Quecksilber bei merklicher Neigung des Instruments, wo es andere Theile der Röhre berührte, selbst bei Erschütterungen, nicht erstarrte, obwohl es Stunden

lang und ganze Nächte hindurch in dieser Umgebung von so niederer Temperatur blieb.

Ich liefs darauf durch den Mechanikus Hrn. J. G. Greiner jun., der jenes Heberbarometer angefertigt hatte, ein kleines Glasröhrchen von 6 Zoll Länge und drei Linien Weite mit destillirtem Wasser füllen, und nachdem mehr als die Hälfte desselben durch lebhaftes Sieden, wobei die Glasröhre äufserlich glühte, verdampft war, das Röhrchen plötzlich zuschmelzen. Diefs Röhrchen, das also nur Wasser und Wasserdunst enthielt, hing ich in freier Luft auf und beobachtete es von Zeit zu Zeit. So lange es ruhig hing, fror das Wasser nicht, obwohl die Temperatur der Luft durch ein daneben hängendes Thermometer nicht selten unter —12° R. angezeigt war. Eine Drehung des Röhrchens, bei welchem die Flüssigkeit von einem Ende zum andern flofs, brachte eben so wenig ein Gefrieren hervor, wohl aber eine heftige Erschütterung, bei welcher sich momentan der Druck der Theilchen gegen einander bedeutend verstärken mufste. Die Erschütterung mufste bei höheren Temperaturen lebhafter seyn, bewirkte aber über —2°,5 kein Erstarren mehr.

Als ich in einer der kältesten Nächte noch bei —13°,5 das Wasser im Röhrchen flüssig gesehen hatte, fand ich am andern Morgen das Röhrchen zertrümmert und das Wasser gefroren. Es scheint daher bei —15° der Kältegrad eingetreten zu seyn, bei welchem auch das ruhig hängende Wasser ohne Erschütterung zum Erstarren kommt. Das Eis war fast ganz frei von allen Bläschen, die sich sonst in dem Eise zeigen, das in Röhren entsteht, und der inhärirenden (absorbirten Luft) zugeschrieben werden müssen.

Andere Apparate, die ich zur Untersuchung, ob der Druck die das Erstarren befördernde Ursache darbiete, projectirt habe, sind noch nicht vollendet. Es ist mir indefs aus den angeführten Thatsachen sehr wahrschein-

lich, dafs dieses die einzige Ursache jenes Phänomens seyn möge. Für die Meteorologie ist dieser Umstand von Bedeutung. Es könnte in höheren Regionen Regen seyn, was tiefer unten Hagel wird, und die heftige Erschütterung der elektrischen Entladung einer Gewitterwolke könnte unter 0° erkaltete Regentropfen plötzlich in Eis verwandeln. Doch ist es noch gewagt, so wichtige Folgerungen zu ziehen, bevor das Phänomen nicht erschöpfend untersucht ist. Es wird eine solche Arbeit von mir freilich erst im nächsten Winter vorgenommen werden können.

Was sich jetzt aber schon als Ergebnifs meiner bisherigen Erfahrung mittheilen läfst, ist die daraus hervorgehende Leichtigkeit, den Versuch über das Freiwerden der Wärme beim Gefrieren anzustellen. Hr. Greiner hat nach meiner Angabe eine Vorrichtung dazu ausgeführt, die ein nützlicher Bestandtheil eines physikalischen Apparates ist. Es ist nämlich in eine hermetisch verschlossene luftleere, aber zur Hälfte mit Wasser gefüllte Röhre eine Thermometerkugel so eingelassen, dafs sie sich in dem Wasser befindet. Die Skale reicht von +10° bis —20°, und ist äufserlich an der Thermometerröhre angebracht. Diese Vorrichtung hängt man in einen Raum, dessen Temperatur 0° und —10° R. ist. Man kann gewifs seyn, dafs beim ruhigen Hängen kein Eis entsteht. Beim Erschüttern bildet sich dieses plötzlich, und das Thermometer steigt zugleich auf 0°. Der Versuch läfst sich mit Leichtigkeit in einer Stunde drei bis vier Mal wiederholen, da man durch die Wärme der Hand das Wasser schnell wieder aufthaut. Man hat auf diese Weise ein Mittel, die physikalischen Vorträge durch einen interessanten Versuch zu unterstützen, der sonst nur von Wenigen gesehen werden konnte. Temperaturen unter —12° R. dürften aber dem Apparate nicht zu bieten seyn, weil dann ein Gefrieren der ru-

henden Flüssigkeit und ein Zerspringen der Röhre zu befürchten ist.

XIII. *Durchdringung des Bleis vom Quecksilber.*

Hr. Henry, zu Princeton (Vereinigt. Staaten), hatte zufällig eine 6 Linien weite und acht Zoll lange Bleiröhre mit einem ihrer Enden in einer, Quecksilber enthaltenden, Schale liegen lassen; einige Tage nachher gewahrte er, dafs das Quecksilber aus der Schale verschwunden war, und sich auf dem Boden, am andern Ende der Röhre, befand. Die Schale wurde auf's Neue mit Queksilber gefüllt, und siehe da dasselbe Phänomen am andern Morgen. Das Quecksilber war durch die Röhre gegangen, fast wie es Wasser in einem Kapillarheber thut, und lag auf dem Fufsboden.

Bei Durchschneidung der Röhre ergab sich, dafs das Quecksilber nicht durch den hohlen Theil der Röhre geflossen war, sondern, allem Anschein nach, durch die Poren des soliden Metalls. Um sich davon zu überzeugen, krümmte Hr. H. einen sieben Zoll langen und einen Viertelzoll dicken Bleistab in Gestalt eines Hebers, stellte den kürzeren Schenkel in ein mit Quecksilber gefülltes Uhrglas, und legte ein zweites Uhrglas unter den längeren Schenkel, um das etwa durchfliefsende Quecksilber aufzufangen. Nach 24 Stunden bemerkte er am Ende des Bleistabes einen Quecksilbertropfen, und nach 5 bis 6 Tagen war alles Metall durchgegangen; blofs eine schöne Vegetation baumförmiger Krystalle von Bleiamalgam war im oberen Glase zurückgeblieben.

Das Quecksilber war nicht längs der Oberfläche des Stabes fortgegangen, denn diese Oberfläche hatte keine Veränderung erlitten. Nur machte sich der Gang der

Durchdringung durch eine geringe Veränderung in der Farbe des Oxyds auf der Oberfläche sichtbar.

Der Vorgang wird sehr durch das Gefüge des Bleis bedingt. Als man durch Hämmern gehärtetes Blei von gleicher Form und gleichen Dimensionen anwandte, erschien der Quecksilbertropfen erst nach 40 Tagen am unteren Ende, und selbst nach drei Monaten war das Quecksilber noch nicht vollständig aus der Schale verschwunden.

Die Durchdringung geschieht viel leichter in Richtung der Blättchen des Metalls als quer darauf. Hr. H. machte aus einer dicken Bleiplatte eine Schale und goſs Quecksilber hinein. Bevor ein Quecksilbertröpfchen durch den Boden dieser Schale drang, schwitzte es reichlich ringsum an dem oberen Rande heraus. (*Biblioth. univ. Ser. III T. XXIX p.* 175.)

XIV. *Sinken der kleinasiatischen und syrischen Küste.*

In W. R. Wilde's *Narrative of a Voyage to Madeira, Teneriffa and along the shores of the Mediterranean etc. Vol. II* (*Dublin* 1840) finden sich folgende bemerkenswerthe Nachrichten, auf die wir durch den Verfasser, bei seiner Anwesenheit in Berlin, aufmerksam gemacht worden sind.

Bei der Beschreibung des heutigen Tyrus äufsert derselbe sich folgendermafsen. An die Untersuchung über den gegenwärtigen und vormaligen Zustand dieses merkwürdigen Orts reiht sich ganz natürlich die Frage: Ob die kleine Halbinsel die sey [1]), auf welcher das alte

1) Das heutige Tyrus (*Sourd*, *Ssur*) liegt auf dem Ende einer 1500 Yards langen und etwa halb so breiten Landzunge, deren vorderer

Tyrus stand, und ob Land und Wasser zur Zeit, als Alexander die Stadt eroberte, dieselbe Lage zu einander hatten wie jetzt. In verschiedenen, vor einigen Jahren erschienenen, Reisewerken ist es als wahrscheinlich ausgesprochen, dafs ein grofser Theil der Halbinsel von Tyrus versunken sey, und diefs wird sowohl durch die Beobachtungen des Grafen Bertou als durch meine an Ort und Stelle gemachten Untersuchungen bestätigt. Die Kleinheit der Halbinsel, verglichen mit der wahrscheinlichen Ausdehnung der alten Stadt, ferner der nord- und südwärts zu beiden Seiten fortlaufende, jetzt versunkene alte Hafendamm, die Ruinen an der Südseite und der alte Stadtwall, die gegenwärtig unter Wasser stehen, liefern sprechende Beweise, dafs das Meer an dieser Stelle viele Fufs über sein ehemaliges Niveau gestiegen ist [1]).

Tyrus ist nicht der einzige Ort an der Küste des

Theil felsig ist, und ehemals eine Insel bildete, gegenwärtig aber durch eine Sandfläche mit dem festen Lande zusammenhängt. Verschieden von dieser ehemaligen Inselstadt ist *Palaetyrus*, die ältere Stadt, die, nach der übereinstimmenden Meinung mehrer Reisenden, eine halbe Meile landein lag, auf und an dem vereinzelt, etwa 50 F. hoch, aus der sandigen Ebene emporsteigenden Felshügel, der jetzt *Marschuck* heifst. — Am Strande des heutigen Tyrus fand Hr. Wilde viele runde Löcher, im Sandstein ausgehöhlt, von der Gröfse eines gewöhnlichen Topfs bis zu sieben Fufs Durchmesser und acht Fufs Tiefe, zum Theil vereinzelt, zum Theil in Gruppen beisammen und dann durch Rinnen mit einander verbunden, inwendig vollkommen glatt, und bisweilen mit einer festen Muschelbreccie ausgefüllt. Der Verfasser hält diese Löcher für die Purpurfabriken der alten Tyrer, und sieht sich in dieser Meinung dadurch bestärkt, dafs die jetzt in derselben befindliche Breccie dieselben Muscheln enthält, aus welchen die Tyrer, nach dem Zeugnifs der Alten, ihren Purpur bereiteten, und aus welchen derselbe auch jetzt noch bereitet werden kann.

1) Der Verfasser hat seinem Werke ein Kärtchen beigefügt, worauf die Lage dieser submarinen Ruinen genau angegeben ist. Es befinden sich darunter auch Bogengänge, ziemlich wohl erhalten, was beweisen möchte, dafs die Versinkung mit keiner heftigen Erschütterung verbunden war.

Mittelmeers, der diese Erscheinung zeigt. Beginnend mit dem Golf von *Glaucus*, sagt der Verfasser weiterhin, habe ich gefunden, dafs zu *Telmessus* sowohl die Stadtwälle als Grabmäler, die ohne Zweifel ursprünglich auf trocknem Lande standen, jetzt vom Wasser umflossen sind. Bei *Macri* sah ich ein monolithisches Mausoleum, das unstreitig an der Küste errichtet ward, 30 Yards davon im Meere stehen, mit seiner Basis bis zu zwei Fufs in's Wasser getaucht. Es ruht auf einer quadratischen Plattform, die jetzt, wahrscheinlich in Folge eines Erdbebens, nach einer Seite herüber neigt, so dafs einige Theile aus ihrer Lage gewichen sind. — Folgen wir der Küste weiter nach Osten, so kommen wir zu der Insel *Kakara*, von welcher Kapitain Beauford es als eine Merkwürdigkeit hervorhebt, dafs an einigen Orten die drei oder vier unteren Stufen von Häusern, so wie auch die Fundamente von Mauern gegenwärtig unter der Oberfläche des Wassers stehen. Zu *Joppa* habe ich alle Ursache zu glauben, dafs »*the ancient cothon*« zum Theil untergesunken sey, und in diesem Zustande habe ich auch einen Theil der Ruinen von *Caesarea* gefunden. Zu *Caipha* sah ich Ueberreste eines sehr alten Gebäudes, welches vermuthlich ein Tempel war, an seinem Fufse zum Theil vom Wasser bedeckt; und zu *Tyrus* kann kein Zweifel an der Erscheinung übrig bleiben, denn hier sieht man die Ruinen unter der Meeresfläche liegen. Verschiedene neuere Reisende haben auch zu *Abukir* und am Pharus zu *Alexandrien*, also fast unter gleicher Länge mit *Kakara* am gegenüberliegenden Ufer, Ruinen unter der Meeresfläche gefunden.

So haben wir also am ganzen östlichen Rand der Küste des Mittelmeeres Beweise von einer Submersion; und wegen ihrer grofsen Ausdehnung bin ich geneigt, dieselbe mehr einem Umsichgreifen der See als einem Sinken des Landes zuzuschreiben [1]). Aufser den ge-

1) Die Gröfse der Ausdehnung des Phänomens liefert indefs wohl

nannten Orten giebt es andere in Kleinasien, wo, seit Strabo's Zeiten, die Küste vorgerückt seyn soll; allein dieſs entspringt aus einer ganz andern Ursache, und widerspricht nicht der Meinung von einem Steigen des Meeres; denn an diesen Orten findet eine wirkliche Anhäufung von neuen Materialien statt.

XV. *Insel-Erhebung.*

Hr. Caldcleugh hat, von St. Jago de Chili aus, der geologischen Gesellschaft zu London folgendes Zeugniſs der Mannschaft des chilesischen Schooners Thily übersandt. — »Ich, der Unterzeichnete, Joseph Napoleon Escofier, Führer des genannten Schiffs, bezeuge, in Uebereinstimmung mit meinem Schiffsvolk, Nachstehendes: Am 12. Februar 1839, zehn Minuten nach 9 Uhr Morgens, unter 33° 32′ S. und 74° 32′ W. von Cadix (80° 51′ W. von Greenwich) fühlten wir ein Erdbeben, das mehr als eine Minute anhielt. Das begleitende Geräusch hatte Aehnlichkeit mit dem einer heruntergleitenden schweren Ankerkette. An demselben Abend, 15 Minuten nach 7 Uhr, sahen wir, auf der Höhe des Curauma-Point, 379° W. nach dem Compaſs, 6 bis 9 Miles von uns, eine Insel aus dem Meere emporsteigen. Eine geraume Zeit hernach theilte sich die Insel in Gestalt zweier Pyramiden, von denen die nördlichere diago-

schwerlich einen triftigen Grund für die im Uebrigen aller Wahrscheinlichkeit entbehrenden Ansicht, daſs man es hier mit einem Steigen des Meeres zu thun habe. Wir haben es daher ohne Bedenken als ein Sinken des Landes bezeichnet, und reihen es an die ähnlichen Erscheinungen, die an der dalmatischen Küste (Ann. Bd. XXXXIII S. 361), in Grönland (Ann. Bd. XXXXII S. 476) und an der Südküste von Schweden (Ann. Bd. XXXXII S. 472) beobachtet worden sind. *P.*

nal gegen N. wegbröckelte und die südlichere in Stücke zerfiel, doch mit ihrer Basis immer über das Meer erhoben bleibend. Um $7\frac{1}{2}$ Uhr erschien dieselbe Insel wiederum und vergrößerte sich bedeutend, flachte sich aber bald darauf an der Spitze ab. Um 7^h 35′ erschienen zwei andere Inseln, südlich von der ersteren; die südlichste von diesen lag gen S. 56° W. Die drei Inseln schienen in der Richtung von N. nach S. fortzuwandern (*to run*). Das Meer brach sich mit Heftigkeit an ihren Küsten und schien gewaltig aufgeregt. Zwischen den Inseln war nichts sichtbar als Felsriffe (*chains of rocks*), unter denen eine grofse Explosion erkennbar war. Um 7^h 52′ war blofs die nördlichste Insel sichtbar. Sie schien nun weit höher als zuvor und in Gestalt eines Zuckerhuts. Die Dunkelheit der Nacht verhinderte uns die beiden andern Inseln zu sehen. Am folgenden Morgen, um $1\frac{1}{4}$ Uhr sah die Backbord-Wache und ich selbst ab und zu ein Licht in der Richtung der Inseln, S. 72° W., welches von einem Vulkan herzurühren schien. Lage der nördlichsten Insel = 33° 34′ S. und 70° 33′ W. v. Cadix (76° 52′ W. v. Greenw.); Lage der südlichsten = 33° 40′ S. und 70° 34′ W. v. Cadix (76° 53′ W. v. Greenw.). Ich halte meine Länge für richtig, da mir Juan Fernandez am 11. des Morgens 8 Uhr ansichtig war, und ich seine Compafslage mit meiner Breite durch Beobachtung verglichen hatte.« — Hr. Caldcleugh fügt hinzu, ein anderer Schiffer habe berichtet, die Inseln lägen 30 Leagues gerade ostwärts von Juan Fernandez; auch sey bereits von Valparaiso ein Schiff ausgesandt, um zu sehen, ob die Insel noch aus dem Wasser hervorrage oder nicht. (*Philosoph. Mag.* 1840, *Vol. XVI p.* 145.)

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LII.

I. *Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate;* von C. Rammelsberg.

(Der K. Academie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt.)

Das der Antimonsäure proportionale Sulfid oder der Goldschwefel verbindet sich mit basischen Schwefelmetallen zu einer Reihe sehr beständiger und durch manche ihrer Eigenschaften zugleich sehr ausgezeichneter Salze. Dennoch scheinen sie, seit Schlippe das Natriumsalz entdeckt hat [1]), nicht sehr die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt zu haben, so dafs man, aufser dem Kalium- und Natriumsalze, bisher keines derselben beschrieben fand.

Das Antimonsulfid wird von einigen Chemikern nicht als eine selbstständige Verbindung angesehen, aus dem Grunde nämlich, weil ihm durch Kochen mit Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff so viel Schwefel entzogen werden soll, dafs $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ zurückbleibt. Auch durch Erhitzen bis zum Siedepunkte des Schwefels soll dasselbe stattfinden. Wenn auch die starke Verwandtschaft des Antimonsulfids zu den Sulfobasen und die Beständigkeit seiner Salze nicht gerade jene Ansicht widerlegt, da man annehmen könnte, das Antimonsulfid verhalte sich der unterschwefligen Säure ähnlich, so scheint es doch aus anderen Gründen wahrscheinlicher zu seyn, dafs es kein Gemenge von $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ und 2S sey. Als nämlich reines Antimonsulfid, d. h. solches, welches keinen freien Schwefel enthielt, wie die analytische Bestimmung dieses Elements zeigte, etwa eine Viertelstunde hindurch mit der

1) Schweigger's Journ. Bd. XXXIII S. 320.

nöthigen Menge Schwefelkohlenstoff gekocht, derselbe heifs abgegossen und das Pulver zwischen Löschpapier gepreſst worden war, so fanden sich durch Oxydation mittelst Königswasser u. s. w. 36,5 Proc. Schwefel darin, also 2 Proc. weniger, als in $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ der Rechnung nach enthalten sind, Wenn es nun auch gelingen sollte, durch langes, *mehrere Tage* fortgesetztes Kochen mit Schwefelkohlenstoff dem Antimonsulfid so viel Schwefel zu entziehen, daſs unterantimoniges Sulfid zurückbleibt, so kann dieſs, bei der groſsen Leichtigkeit, mit welcher Schwefel bekanntlich von Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird, wohl nur durch eine *Zersetzung* geschehen, auf gleiche Art, wie manche neutrale Metallsalze durch Wasser in basische Salze und freie Säure zersetzt werden.

Die Sulfantimoniate lassen sich auf mehrfache Art darstellen:

1) Durch Auflösen von Antimonsulfid in den Solutionen basischer Schwefelmetalle.
2) Durch Digestion eines Sulfhydrats mit Antimonsulfid, wobei natürlich Schwefelwasserstoffgas frei wird.
3) Durch Zersetzung antimonsaurer Salze durch Schwefelwasserstoffgas. Sind die ersteren neutral, so wird dabei Antimonsulfid abgeschieden, während ein basisches Sulfantimoniat sich bildet.
4) Durch Auflösen von Antimonsulfid in den Hydraten der Alkalien und der alkalischen Erden. Hierbei entsteht neben den Sulfantimoniat noch ein antimonsaures Salz, welches sich in der Kälte gröſstentheils als weiſses Pulver niederschlägt, weshalb auch die erhaltene Auflösung auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Wendet man ein kohlensaures Alkali anstatt des kaustischen an, so ist der Erfolg derselbe, indem bei fortgesetztem Kochen Kohlensäure entweicht.
5) Auf trocknem Wege kann man die alkalischen Sulfantimoniate leicht durch Zusammenschmelzen von

Schwefelkalium oder -natrium mit Antimonsulfid, oder von kohlensaurem Alkali, Schwefel und unterantimonigem Sulfid erhalten. Selbst wenn man den Zusatz des Schwefels wegläfst, werden sie gebildet, indem, wie H. Rose gezeigt hat, das unterantimonige Sulfid sich in Antimonsulfid und metallisches Antimon zerlegt [1]). Auch durch Digestion jener Materialien, denen man zweckmäfsig etwas Kalkhydrat beimischt, mit Wasser lassen sich alkalische Sulfantimoniate bereiten.

Die Farbe der Sulfantimoniate ist verschieden; die auflöslichen sind farblos oder gelblich; die unauflöslichen gelb, orange, braun oder schwarz.

Auflöslich in Wasser sind die alkalischen und alkalisch-erdigen, von denen mehrere krystallisiren; alle anderen sind unauflöslich, weshalb sie am besten aus den ersteren und auflöslichen Sauerstoffsalzen dargestellt werden können. In Alkohol scheint kein einziges auflöslich zu seyn.

Die auflöslichen Sulfantimoniate werden von den Säuren, selbst von den schwächeren, wie Kohlensäure, zersetzt, indem unter Schwefelwasserstoffentwicklung sich Antimonsulfid niederschlägt. Die unauflöslichen Salze werden häufig nur von Salpetersäure und Königswasser zerlegt.

Die Sulfantimoniate haben in vieler Hinsicht grofse Aehnlichkeit mit den Sulfarseniaten; indessen war es nicht möglich, verschiedene Sättigungsgrade zu erzeugen, wie sie bei den zuletztgenannten nicht selten sind. Bekannt ist es, dafs diejenigen Sulfarseniate, in denen der Schwefel der Basis und Säure sich $=3:5$ verhält, die beständigsten sind, und häufig krystallisiren, und gerade

1) Diese Bildung von Antimonsulfid spricht gleichfalls gegen die Ansicht Derer, welche dasselbe nicht für eine eigenthümliche Verbindung halten.

von diesem Sättigungsgrade sind die bekannten Sulfan-
timoniate, also der Formel $\overset{\prime}{R}{}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ entsprechend.

Ihre concentrirten Auflösungen nehmen im Kochen nicht wesentlich Antimonsulfid auf, was sie sehr von den Hyposulfantimoniten unterscheidet, welche diese Eigenschaft in dem Grade besitzen, daſs die Bereitung des Kermes sich darauf gründet. Auch durch Zusatz von Schwefelkalium oder -natrium zu den alkalischen Salzen erhält man keine basischere Verbindungen.

Ihr Verhalten in der Hitze ist verschieden. Die alkalischen werden beim Glühen in verschlossenen Gefäſsen nicht zersetzt; die metallischen geben dabei Schwefel ab, und verwandeln sich in Hyposulfantimonite, in denen die Schwefelmengen der Säure und Basis einander gleich sind, so daſs sie zuweilen künstlich dargestellte Mineralien repräsentiren.

Die alkalischen Salze werden an der Luft, in fester Form sowohl als in der Auflösung, zersetzt, jedoch sehr langsam, es scheidet sich in letzterem Fall unterantimoniges Sulfid ab, während sich ein kohlensaures und ein unterschwefligsaures Salz bilden. (S. das Natriumsalz.)

Kaliumsulfantimoniat.

Von den zur Darstellung dieses Salzes gegebenen Vorschriften fand ich die von Liebig [1]) am besten. Minder reichlich ist die Ausbeute, wenn man es durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali, Kohle, Schwefelantimon, Schwefel und nachheriges Auslaugen der Masse bereitet. Die gelblichen Krystalle dieses Salzes zerflieſsen an der Luft in kurzer Zeit, indem sie sich zugleich mit einer braunen Decke von Schwefelantimon überziehen. (S. Natriumsalz.) In Wasser sind sie sehr leicht auflöslich; in der Hitze schmelzen sie, nach

1) Handwörterbuch der Chemie, I. S. 433.

dem das Krystallwasser fortgegangen ist, zu einer leberbraunen Masse.

I. 1,836 Grm., zuvor gepulvert und zwischen Papier möglichst getrocknet, wurden in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Nach gelinder Digestion, um alles Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, wurde das Antimonsulfid abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Es betrug 0,813. Die Flüssigkeit, zur Trocknifs verdampft, lieferte 0,904 Chlorkalium, worin 0,4749 Kalium enthalten sind.

II. 2,566 Grm., zuvor einige Stunden über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, gaben in gleicher Art 1,159 Antimonsulfid und 1,27 Chlorkalium =0,667 Kalium.

Berechnet man aus dem Kalium den Gehalt an Schwefelkalium ($\dot{K}$) und nimmt das Fehlende für Krystallwasser, so erhält man:

	I.	II.
Antimonsulfid	44,281	45,167
Schwefelkalium	36,490	36,679
Wasser	19,229	18,154
	100.	100.

entsprechend der Formel $\dot{K}^3 \overset{v}{Sb} + 9\dot{H}$, welche erfordert:

Antimonsulfid	45,91
Schwefelkalium	36,34
Wasser	17,75
	100.

Die Abweichungen im gefundenen Resultate kommen auf Rechnung anhängender Feuchtigkeit.

Neutrales antimonsaures Kali, seine Zusammensetzung, und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoffgas.

Da möglicherweise ein dem neutralen antimonsauren Kali entsprechendes Sulfantimoniat sich durch Be-

handeln des ersteren mit Schwefelwasserstoffgas darstellen liefs, so wurde dasselbe durch Verpuffen von metallischem Antimon mit der sechsfachen Menge salpetersauren Kalis dargestellt; die Masse, mit kaltem Wasser ausgezogen, wurde mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit abgedampft, und so ein krystallinischkörniges Salz erhalten, welches sich in kaltem Wasser schwer, in heifsem jedoch ziemlich leicht auflöste. Um zu sehen, ob dasselbe wirklich die gesuchte Verbindung sey, wurde es analysirt.

2,12 Grm. verloren beim Erhitzen 0,364 am Gewicht, bestehend in Wasser, welches zwar jenseits 100° schon zu entweichen anfängt, aber bei 200° kaum zur Hälfte entfernt ist. Der Rest wurde mit concentrirter Salpetersäure anhaltend digerirt, filtrirt, die Flüssigkeit abgedampft, und eine geringe Menge sich noch abscheidender Antimonsäure zu der übrigen auf das Filter gebracht. Das salpetersaure Kali, auf die gehörige Art mit Schwefelsäure behandelt, lieferte 0,607 neutrales schwefelsaures Kali, =0,3281 Kali. Die Antimonsäure gab 1,336 geglühte antimonige Säure, entsprechend 1,4024 Antimonsäure. Demnach enthält das Salz:

Kali	15,48
Antimonsäure	66,15
Wasser	17,17
	98,80

Da es schien, als sey die Digestion mit Salpetersäure nicht hinreichend lange fortgesetzt, und dadurch ein Theil des Kalis bei der Antimonsäure geblieben, so wurde ein zweiter Versuch gemacht, jedoch blofs die Menge des Kalis, =19,1 Proc., bestimmt. Da in dem Salze demzufolge der Sauerstoff der Basis, der Säure und des Wassers sich =1 : 5 : 5 verhält, so giebt diefs die Formel $\dot{K}\,\dddot{S}b + 5\dot{H}$, und folgende berechnete Zusammensetzung:

Kali	18,063
Antimonsäure	64,709
Wasser	17,228
	100.

In eine Auflösung dieses Salzes wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet; es schlug sich sogleich eine beträchtliche Menge Antimonsulfid nieder, welches sich, als die Zersetzung vollendet war, auch durch Erwärmung nicht in der Flüssigkeit auflöste. Die letztere verhielt sich in jeder Beziehung wie eine Auflösung des zuvor beschriebenen Kaliumsalzes, was ihre Zusammensetzung bestätigte, in sofern ein Theil derselben, mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, Antimonsulfid und Chlorkalium in dem richtigen Verhältnifs lieferte.

Verhalten des Antimonsulfids zu Kali. Ein neues Doppelsalz.

Wenn man Antimonsulfid mit mäfsig concentrirter Kalilauge übergiefst, so verliert es augenblicklich seine Farbe, und löst sich auf, während gleichzeitig ein schweres weifses Pulver sich abscheidet. Dasselbe ist in Chlorwasserstoffsäure sehr schwer auflöslich, und verhält sich sonst in jeder Hinsicht wie zweifach antimonsaures Kali; eine approximative Analyse gab 9 Proc. Kali und 78 Proc. Antimonsäure darin an, was auch mit der von Figuier [1]) neuerlich angegebenen Zusammensetzung jenes Salzes, wonach dasselbe $= \dot{K}\ddot{\dot{S}}b^2 + 6\dot{H}$ ist, übereinstimmt. Etwas ungewöhnlich ist die Bildung dieses sauren Salzes hier, wo überschüssiges Kali vorhanden ist.

Wegen dieser Abscheidung von antimonsaurem Kali entwickelt die alkalische Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoffgas. Wird sie durch Abdampfen concentrirt, so schiefst beim Erkalten ein farbloses Salz

1) *Journ. de Pharmacie, Fevr.* 1839. — Annalen der Pharmacie, Bd. XXX S. 238.

in langen nadelförmigen Krystallen an, welche auf den ersten Blick sich von den Krystallen des Kaliumsulfantimoniats sehr unterscheiden. Sie sind aufserdem luftbeständig, bedecken sich aber in kurzer Zeit mit einen braunen Ueberzug. Ihr Verhalten liefs bald erkennen, dafs sie einem Doppelsalze, von Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kali gebildet, angehören. Auf Zusatz von Säuren entwickelte sich höchstens eine Spur Schwefelwasserstoffgas, während ein hell orangefarbiger Niederschlag erfolgt, der, wie aus der später anzuführenden Zusammensetzung des Salzes folgt, ein Gemenge von Antimonsulfid und Antimonsäure (oder saurem Kalisalz) ist.

Mit kaltem Wasser übergossen, werden die Krystalle milchweifs, und während sich ein Theil auflöst, bleibt ein weifses Pulver zurück, welches viel schwerer auflöslich ist, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure weifs gefällt wird, und sich ganz wie antimonsaures Kali verhält. In kochendem Wasser dagegen löst sich dieses Salz leicht und vollständig auf, wenn es nicht zufällig etwas zweifach antimonsaures Kali beigemengt enthält. Es enthält im krystallisirten Zustande Wasser, welches jedoch unter 100° nicht fortgeht. Von Erdsalzen, z. B. Chlorbarium, wird seine Auflösung reichlich niedergeschlagen; filtrirt man die weifse Fällung von antimonsaurer Baryterde ab, so giebt die Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren nicht blofs einen Niederschlag von Antimonsulfid, sondern auch eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Zur Ermittlung seiner Zusammensetzung dienten folgende Versuche:

I. 5,067 Grm., in Wasser aufgelöst, wurden durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und durch das Ganze ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, um die niedergefallene Antimonsäure in Antimonsulfid zu verwandeln. Dasselbe wog nach dem Trocknen 3,11, entspre-

chend 61,377 Proc., =37,803 metallischem Antimon. Aus der Flüssigkeit wurden durch Abdampfen 2,18 Chlorkalium erhalten, =1,1452 oder 22,601 Proc. Kalium.

II. 2,037 Grm. wurden in einem bedeckten Tiegel erhitzt; sie färbten sich gelb und schmolzen zu einer rothbraunen, nach dem Erkalten orangefarbigen Masse, indem sie 0,271 oder 13,304 Proc. verloren.

III. Da es bei der eigenthümlichen Zusammensetzung dieses Salzes durchaus erforderlich schien, auch seinen Schwefelgehalt zu bestimmen, so wurden 2,396 Grm. der Krystalle in einem Strom von Chlorgas erhitzt. Der dazu angewandte Apparat war der gewöhnliche, wie er zur Analyse vieler Schwefelmetalle, insbesondere der natürlichen Schwefelsalze, benutzt wird. Das Salz erhitzte sich in dem Gase von selbst, färbte sich weifs und verlor dabei einen Theil seines Krystallwassers. Nachdem durch Erhitzen Chlorschwefel und Chlorantimon abdestillirt worden, erschien der Rückstand als eine geschmolzene weifse Salzmasse. Aus der Flüssigkeit der Vorlage fällte Chlorbaryum 2,13 Grm. schwefelsaure Baryterde, welche sich durch Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf 2,08 Grm. reducirten. Da aber das Salz im krystallisirten, folglich wasserhaltigen Zustande angewandt worden war, so konnte sich in dem zurückgebliebenen Chlorkalium leicht schwefelsaures Kali befinden, in sofern der entstandene Chlorschwefel schon in der Kugel des Apparats bei Gegenwart von Wasser einen Theil Schwefelsäure gebildet haben konnte. Es wurde deshalb der Rückstand, welcher 1,258 betrug, in Wasser aufgelöst und das Chlor durch Silberauflösung gefällt. 1,112 Chlorsilber, welche dadurch erhalten wurden, entsprechen 0,274 Chlor, welche 0,578 Chlorkalium bilden, also kaum die Hälfte dessen, was gefunden war. Nach Abscheidung des überschüssigen Silbers schlug Chlorbaryum in der That 1,08 schwefelsauren Baryt nieder,

welche, der früheren Menge von 2,08 hinzugefügt, dieselben auf 3,16 Grm. erhöhen, worin 0,43597 Schwefel enthalten sind, =18,195 Proc. des Salzes.

Bei dieser Gelegenheit liefs sich auch der Kaliumgehalt des Salzes controliren. Jene 0,578 Chlorkalium enthalten nämlich 0,304 Kalium; 1,08 schwefelsaurer Baryt sind =0,371 Schwefelsäure; es bleiben also 1,258 —(0,578+0,371)=0,309 Kali =0,256 Kalium, welche, den 0,304 hinzugerechnet, 0,560 oder 23,4 Proc. Kalium geben.

Nach diesen Versuchen enthält das Salz folglich:

Kalium	22,601	(nach III. 23,4)
Antimon	37,803	
Schwefel	18,195	
Wasser	13,304	
Sauerstoff als Verlust	8,097	
	100.	

Das darin enthaltene Kaliumsulfantimoniat, aus dem Schwefel und nach der oben gegebenen Formel berechnet, besteht aus:

Kalium	16,621	
Antimon	18,238	(also der Hälfte des Ganzen)
Schwefel	18,195	
Wasser	11,453	
	64,507.	

Es bleiben mithin noch übrig:

				Sauerstoff.
Kalium	5,981	= Kali	7,202	1,22
Antimon	19,565	= Antimonsäure	25,630	6,06
Wasser	1,851		1,851	1,64
			34,683.	

Da die Menge des Antimons in beiden Salzen dieselbe ist, so besteht die Verbindung aus 1 At. Kalium-

sulfantimoniat, und 1 At. antimonsaurem Kali nach der Formel $(\dot{K}^3 \overset{''}{\overset{'''}{Sb}} + 9\dot{H}) + (\dot{K}\dot{\dot{S}}b + \dot{H})$.

Die danach berechnete Zusammensetzung ist folgende:

		oder:		
Kalium	23,002	Kalium	17,251	66,962
Antimon	37,863	Antimon	18,932	
Schwefel	18,889	Schwefel	18,889	
Wasser	13,203	Wasser	11,890	
Sauerstoff	7,043	Kali	6,924	33,038
	100.	Antimonsäure	24,800	
		Wasser	1,314	
			100.	

Bemerkenswerth ist in dieser Mischung die Verschiedenheit des Sättigungsgrades beider Salze, so wie der Wassergehalt des antimonsauren Kalis, welcher nur $\frac{1}{5}$ von dem gewöhnlichen ausmacht.

Dieses Salz bildet sich auch bei der Bereitung des Kaliumsulfantimoniats aus Schwefelantimon, kohlensaurem Kali, Schwefel und Kalkhydrat, wenn man diese Substanzen mit Wasser digerirt oder kocht.

Es mag hier gleich die Bemerkung Raum finden, dafs eine entsprechende Verbindung beim Natron sich nicht darstellen liefs. Schon Mitscherlich hat beobachtet, dafs beim Auflösen von Antimonsulfid in Aetznatron sich (saures) antimonsaures Natron absondert, und das gewöhnliche Sulfantimoniat aus der Auflösung krystallisirt.

Es gehört diefs Doppelsalz zu den bis jetzt noch seltenen Verbindungen eines Sauerstoffsalzes und eines Schwefelsalzes, wie Berzelius deren mehrere kennen lehrte, z. B. Verbindungen sowohl von Kaliumsulfomolybdat als auch Wolframiat mit salpetersaurem Kali. Was aber den vorliegenden Fall noch besonders bezeichnet, ist der Umstand, dafs hier beide Salze die elektroposi-

Digitized

tiven Elemente gemein haben, und nur der Säure- und Basenbilder different ist. Man kennt noch kein anderes Beispiel einer solchen Mischung. Zwar hat Berzelius früher ein Salz beschrieben, welches er als eine Verbindung von Kaliumsulfowolframiat mit wolframsaurem Kali betrachtete [1]), der Formel $(\dot{K}\,\dddot{W}) + (\dot{K}\,\ddot{W} + 2\dot{H})$ gemäfs, allein später hat er dasselbe für nichts als eine isomere Modification des gewöhnlichen Sulfowolframiats erklärt [2]). Es dürfte indessen nicht ganz unwahrscheinlich seyn, dafs doch die erste Ansicht die richtige gewesen wäre, worüber nur neue Versuche entscheiden können.

Wird eine Auflösung von Antimonsulfid in Kalilauge verdünnt, und mit Kalibicarbonat oder mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so erzeugt sich allmälig, ohne Gasentwicklung, ein kermesfarbiger Niederschlag, dessen Farbennüance jedoch variirt. Wurde das Fällungsmittel im Ueberschufs hinzugesetzt, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit farblos, giebt aber auf Zusatz von Säuren immer noch etwas Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag ist übrigens schwer auszuwaschen, und das Waschwasser ist lange gelblich gefärbt.

Dieſs Verhalten des Antimonsulfids ist ganz analog dem des unterantimonigen Sulfids, dessen Auflösung in Kali unter denselben Umständen einen Niederschlag bildet, welcher, nach Liebig, eine Verbindung $\dot{K} + 3\dddot{Sb}$ enthält, gemengt mit Antimonoxyd-Schwefelantimon. Da sich ein ähnliches Verhältnifs beim Antimonsulfid vermuthen liefs, so wurde der Niederschlag, nachdem er so lange ausgewaschen worden, bis Säuren auf das Abfliefsende nicht mehr wirkten, bei 100° getrocknet.

1) Diese Annalen, Bd. VIII S. 275.

2) Lehrbuch, Bd. IV S. 144.

I. 0,461 Grm. gaben nach der Oxydation durch Königswasser u. s. w. eine Quantität schwefelsauren Baryt, welche 39,45 Proc. Schwefel entsprach. Man sieht daraus, dafs die Verbindung, im Widerspruch mit ihrer Farbe, im wesentlichen Antimonsulfid ist, weil dasselbe 38,41 Proc. Schwefel enthält.

II. 0,861 Grm., in Wasserstoffgas erhitzt, verloren zuerst viel Schwefel; eine Bildung von Wasser war nicht zu bemerken. Der Rest betrug nach schwachem Glühen 0,572 (=66,43 Proc.). Es wurde nun ein Strom Chlorgas darüber geleitet, und das gebildete Chlorantimon verflüchtigt, wobei 0,05 Chlorkalium zurückblieben. Das Antimon hatte aber noch etwas Schwefel zurückgehalten, denn aus der Flüssigkeit der Vorlage liefsen sich noch 0,326 schwefelsaurer Baryt fällen, entsprechend 0,045 Schwefel. Demnach enthält die Verbindung 0,477 Antimon und 0,0264 Kalium.

III. 0,77 Grm. lieferten, wie in I. behandelt, 0,095 Schwefel und 1,48 schwefelsauren Baryt, =0,299 Schwefel im Ganzen.

Danach sind die Bestandtheile:

	I. und II.	III.
Kalium	3,06	
Antimon	55,40	
Schwefel	39,45	38,85
	97,91.	

3,06 Kalium sind =4,3 Schwefelkalium ($\dot{K}$), welche sich mit 5,43 $\dddot{Sb}$ zu 8,49 $\dot{K}^3\dddot{Sb}$ verbinden. Nach Abzug dieses Salzes bleiben 52,06 Antimon und 35,52 Schwefel übrig, welche Antimonsulfid bilden.

Die untersuchte Substanz war folglich ein Gemenge von Antimonsulfid und Kaliumsulfantimoniat in solchem Verhältnifs, dafs jenes etwa 11 Mal so viel Schwefel

wie dieses enthält; Antimonsäure aber enthält sie nicht, wie ihr Verhalten im Wasserstoffgase gezeigt hat.

Erhitzt man Antimonsulfid mit einer hinreichenden Menge Kalilauge, so erfolgt eine vollkommene Auflösung, welche bei der Zersetzung durch Säuren kaum Spuren von Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Verhalten des Antimonsulfids zu einer Auflösung von kohlensaurem Kali.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint, wenigstens in kürzerer Zeit, keine Einwirkung beider Substanzen auf einander stattzufinden. Erhitzt man aber bis zum Kochen, so erfolgen dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von kaustischem Kali; es entwickelt sich Kohlensäure, es scheidet sich antimonsaures Kali ab, und die Flüssigkeit enthält Sulfantimoniat aufgelöst. Nur löst sich das antimonsaure Kali niemals vollkommen auf, weshalb die Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren immer Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Eine Fällung von Antimonsulfid liefs sich beim Erkalten der gesättigten Auflösung nicht bemerken.

Natriumsulfantimoniat.

Dieses Salz ist unstreitig wegen seiner Anwendung zur Bereitung des officinellen Goldschwefels bei weitem das bekannteste der ganzen Reihe. Von seiner Darstellung gilt das beim Kaliumsalze Gesagte.

Die von Mitscherlich gegebene Vorschrift [1]) liefert gleichfalls eine sehr reichliche Menge des Salzes.

Die farblosen oder schwach gelblichen Krystalle gehören bekanntlich dem regulären System, und zwar, was bei künstlichen Salzen selten der Fall ist, der hemiëdrischen Abtheilung desselben an. Vorherrschend sind die

1) Diese Annalen, Bd. XXXXIX S. 413.

Flächen des Tetraëders, zu denen in der Regel die Flächen des ergänzenden Tetraëders als Abstumpfungsflächen der Ecken hinzutreten. Aufserdem findet man die Tetraëderecken dreiflächig zugespitzt, und die Zuspitzungsflächen auf die Tetraëderflächen gerade aufgesetzt, durch die Flächen des Granatoëders, welche, wenn beide Tetraëder vorhanden sind, als Abstumpfung der Combinationskanten beider erscheinen. Nicht selten sind ferner die Flächen des Pyramidenwürfels $a : \frac{1}{2}a \infty a$, welche an den Tetraëderecken sechsflächige Zuspitzungen bilden, und zwischen den Würfel- und Granatoëderflächen liegen.

Die Auflöslichkeit des Salzes wird sehr verschieden angegeben; nach Einigen soll es 3 Th. Wasser, nach Anderen nur ein gleiches Gewicht bei mittlerer Temperatur erfordern. Ich fand, dafs 1 Th. Salz sich in 2,9 Th. Wasser von etwa 15° C. auflöst. In Alkohol, selbst in mäfsig starkem, ist es unauflöslich. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, nach dessen Entfernung das wasserfreie Salz als eine grauweifse Masse zurückbleibt, welche die Eigenthümlichkeit hat, an der Luft zu einem voluminösen Pulver zu zerfallen. Beim anfangenden Glühen kommt es in Flufs, ohne dafs es, wenn der Zutritt der Luft verhindert wird, eine Zersetzung erfährt. Die geschmolzene leberbraune Masse löst sich nach dem Erkalten unter Abscheidung einer kleinen Menge Schwefelantimon in Wasser auf.

Die wäfsrige Auflösung des Natriumsulfantimoniats trübt sich an der Luft schon nach sehr kurzer Zeit, indem sich ein rothbraunes Pulver absetzt; doch geht die Zersetzung im Allgemeinen nur langsam von statten, so dafs man selbst bei Anwendung kleinerer Quantitäten noch nach mehreren Monaten unzersetztes Sulfantimoniat in der Flüssigkeit findet.

Aus einer solchen Auflösung, welche länger als vier Monate in einem offenen Gefäfse gestanden hatte, und von welcher das Abgeschiedene zu verschiedenen Malen

durch Filtration getrennt worden war, schossen zuletzt ansehnliche Krystalle von *kohlensaurem Natron* an. Die übrige schwach gelbliche Lauge gab mit Säuren noch eine Fällung von Antimonsulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, von unzersetztem alkalischen Sulfantimoniat herrührend. Schwefelsäure enthielt sie nicht. Mit salpetersaurem Silberoxyd erzeugte sie einen sehr starken Niederschlag, der, anfangs weifs, schnell gelb, orange, braun und endlich schwarz wurde, während in dem Filtrat durch salpetersaure Baryterde nun die Gegenwart von Schwefelsäure sich darthun liefs. Die Flüssigkeit enthielt folglich neben dem kohlensauren auch *unterschwefligsaures* Natron.

Der zuvor erwähnte dunkel rothbraune Schwefelantimon-Niederschlag, welcher sich bei dieser freiwilligen Zersetzung der Auflösung bildet, scheint durch's Auswaschen in seiner Natur verändert zu werden, denn es dauert sehr lange, ehe die Waschwässer ihre gelbliche Farbe und den Gehalt an alkalischem Sulfantimoniat verlieren, wobei der Niederschlag zugleich eine hellere Färbung annimmt.

Zur Untersuchung diente eine auf diese Art ausgewaschene Portion. Beim Erhitzen bis 135° C. verlor die lufttrockne Substanz 2,4 Proc. Wasser und veränderte sich bis 150° nicht weiter.

A. 0,479 Grm. wurden mittelst Königswasser oxydirt; der abgeschiedene Schwefel betrug 0,042, und aus der Flüssigkeit fällte Chlorbaryum 0,71 schwefelsauren Baryt, =0,102 Schwefel; zusammen machte derselbe also 0,144 aus. Die mittelst Schwefelsäure vom Barytüberschufs befreite Flüssigkeit, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, gab 0,54 eines Niederschlags, in welchem der Schwefelgehalt, durch Oxydation etc. bestimmt, 0,222, der Antimongehalt folglich 0,318 betrug.

B. Von dem nämlichen Material wurden 0,613 Grm. einem Strom von Chlor ausgesetzt, wobei zuletzt 0,03 Chlor-

Digitized by Google

Chlornatrium zurückblieben, denen 0,01189 Natrium entsprechen.

Diese beiden Versuche geben:

Schwefel	30,11
Antimon	66,39
Natrium	1,94
	98,44.

Das Fehlende ist bei einem so hygroskopischen Pulver, wie dieses, ohne Zweifel Feuchtigkeit.

Nimmt man nun an, das Natrium sey als Natriumsulfantimoniat vorhanden, so gehören 3,58 Antimon und 3,58 Schwefel zu 1,94 Natrium, so dafs 9,1 Proc. für jenes Salz in Rechnung kommen. Zieht man nun den Antimon- und Schwefelgehalt desselben von der ganzen Menge ab, so bleibt ein Rest, welcher in 100 Th. aus 70,3 Antimon und 29,7 Schwefel besteht, was, wie man leicht bemerkt, der Zusammensetzung des unterantimonigen Sulfids, $\dddot{Sb}$, am nächsten kommt, indem diese: 72,77 Antimon und 27,23 Schwefel ist.

Es ist diefs Resultat in sofern beachtenswerth, als es zeigt, dafs bei der Zersetzung des Natriumsulfantimoniats an der Luft kein Antimonsulfid, sondern die niedrigste Schwefelungsstufe abgeschieden werde, so dafs der freiwerdende Schwefel gleichfalls zur Bildung von unterschwefliger Säure verwendet zu werden scheint, wie man denn leicht einsieht, dafs 2 At. $\dot{Na}^3\dddot{Sb}$ liefern können: $5\dot{Na}\ddot{S}$, $\dot{Na}\ddot{C}$ und $2\dddot{Sb}$.

Auch aus dem Kaliumsalze erhält man einen ähnlichen alkalihaltigen Niederschlag.

Die Zusammensetzung des Natriumsulfantimoniats ist von mehreren Seiten untersucht worden. Abgesehen von

Digitized by Google

der früheren fehlerhaften Analyse Schlippe's, hat Duflos eine Analyse geliefert [1]), wonach es enthalten soll:

Antimonsulfid	58,17
Schwefelnatrium	21,76
Wasser	20,70
	100,63

was der Formel $\dot{Na}^2 \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 8\dot{H}$ beinahe entspricht, welche 58,16 Antimonsulfid, 21,85 Schwefelnatrium und 19,99 Wasser verlangt.

Liebig giebt [2]) (ob eigenen Untersuchungen zufolge?) die Formel $\dot{Na}\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 12\dot{H}$, und die danach berechnete Zusammensetzung:

Antimonsulfid	58,11
Schwefelnatrium	11,03
Wasser	30,26
	100.

Hiernach wäre nur halb so viel Basis in dem Salze als nach Duflos.

Endlich hat Schlippe das Resultat neuerer Versuche bekannt gemacht [3]), denen zufolge die Bestandtheile sind:

Antimonsulfid	41,72
Schwefelnatrium	24,17
Wasser	34,03
	99,92.

Er berechnet daraus die Formel $\dot{Na}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 20\dot{H}$, welche erfordert:

1) Dessen Handbuch der chemisch-pharmaceutischen Praxis, S. 421.

2) Handwörterbuch der Chemie, S. 433.

3) *Bullet. de la soc. impér. de Moscou, VIII, p.* 423; auch Pharm. Centralblatt, 1838, S. 19.

Antimonsulfid	41,27
Schwefelnatrium	23,27
Wasser	35,46
	100.

Der Sättigungsgrad des Salzes kann nach der Analyse der Kaliumverbindung nicht zweifelhaft seyn; auch die Analogie der krystallisirenden Sulfarseniate, von denen das Natriumsalz $= \dot{Na}^3 \dddot{As} + 15\dot{H}$ ist, spricht dafür. Anders ist es mit dem Wassergehalt, welcher in Schlippe's Formel zu grofs angenommen zu seyn scheint, da die Natur des Salzes nicht wohl gestattet, dafs die Analyse weniger angeben sollte. Hauptsächlich also in Bezug hierauf unternahm ich eine Wiederholung der Analyse.

I. 2,559 Grm. der gepulverten Krystalle wurden in Wasser aufgelöst und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das Antimonsulfid betrug 1,064, und das Chlornatrium 0,946, =0,375 Natrium, welche 0,6315 $\dot{Na}$ entsprechen.

II. 3,144 Grm. lieferten 1,352 Antimonsulfid und 1,122 Chlornatrium, =0,4449 Na =0,7526 $\dot{Na}$.

Demnach enthalten 100 Theile:

	I.	II.
Antimonsulfid	41,578	43,002
Schwefelnatrium	24,795	23,936
Wasser	33,627	33,062
	100.	100.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $\dot{Na}^3 \dddot{Sb} + 18\dot{H}$, wonach die berechnete Zusammensetzung folgende ist:

Antimonsulfid	42,79
Schwefelnatrium	24,12
Wasser	33,09
	100.

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen dieser und Schlippe's Formel liegt also in 2 At. Wasser.

Um noch auf andere Weise, als die beim Kaliumsalze angeführte, die Bildung einer neutralen Verbindung zu versuchen, wurde eine concentrirte Auflösung des Salzes mit frisch gefälltem Antimonsulfid einige Zeit gekocht. Die heifs filtrirte Flüssigkeit setzte nur eine unbedeutende Menge Schwefelantimon ab, wahrscheinlich durch Einwirkung der Luft. Die Analyse der Auflösung zeigte indefs zur Genüge, dafs kein Antimonsulfid aufgelöst war, denn ein Theil derselben, mittelst Chlorwasserstoffsäure zerlegt, gab 0,215 Chlornatrium gegen 0,22 Antimonsulfid. Jene entsprechen 0,144 Schwefelnatrium, worin 0,059 Schwefel enthalten sind, während 0,22 $\overset{'''}{Sb}$ 0,084 Schwefel enthalten. Diefs ist fast das Verhältnifs von 3 : 5; im Gegentheil ist noch etwas weniger Antimonsulfid vorhanden, in sofern gegen 0,144 $\dot{N}a$ 0,25 $\overset{''}{\underset{'''}{Sb}}$ hätten gefunden werden sollen; zum Theil rührt diefs von der erwähnten Abscheidung beim Zutritt der Luft her.

Zu demselben Zweck wurde untersucht, wieviel Antimonsulfid eine Auflösung von Schwefelnatrium (durch Reduction von schwefelsaurem Natron mittelst Kohle bereitet) in der Siedhitze aufzunehmen vermag. Es wurde daher ein Ueberschufs von Antimonsulfid angewandt, und die Auflösung nach dem Filtriren durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Dabei ergab sich, dafs nicht ganz so viel Antimonsulfid sich aufgelöst hatte, als für $\dot{N}a^3\overset{''}{\underset{'''}{Sb}}$ nöthig gewesen wäre, weil vollkommene Sättigung auf diesem Wege wohl sehr schwer zu erreichen seyn dürfte.

Aus diesen Versuchen mufs also der Schlufs gezogen werden, dafs ein neutrales Sulfantimoniat, auf gewöhnlichem Wege wenigstens, nicht hervorgebracht werden kann.

Das Verhalten des Natriumsulfantimoniats gegen Säu-

ren betreffend, so ist dem darüber Bekannten noch hinzuzufügen, dafs auch ein Strom von Kohlensäure (welche zu dem Versuche durch Erhitzen von Kalibicarbonat bereitet wurde) das Salz zersetzt. Nur die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bedingt seine Zersetzung in letzterer. Man sieht diefs sehr leicht, wenn man mittelst des Aspirators Luft, welche durch einen Kaliapparat gegangen ist, durch die Auflösung treibt. Sie bleibt auch nach längerer Zeit vollkommen klar.

Ammoniumsulfantimoniat.

Wird Antimonsulfid mit Ammoniak übergossen, so löst es sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller aber beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, wobei jedoch stets ein geringer weifser Rückstand bleibt. Derselbe besteht jedoch nicht aus Schwefel allein, wie man angegeben hat, obwohl immer Schwefel darin ist, welcher dem Antimonsulfid beigemengt war, sondern nach dem Erhitzen bleibt immer der gröfste Theil zurück, welcher sich als Antimonsäure zu erkennen giebt. Deswegen entwickelt auch die ammoniakalische Auflösung durch Säurezusatz etwas Schwefelwasserstoffgas. Von Kalibicarbonat wird sie nicht gefällt.

Um das Sulfantimoniat rein zu erhalten, löst man Antimonsulfid in Ammoniumsulfhydrat auf. Scheidet sich dabei ein weifses, Antimonsäure enthaltendes Pulver aus, so enthielt das Lösungsmittel freies Ammoniak. Bei dieser Darstellung wurde zur Erlangung einer gesättigten Verbindung ein Ueberschufs von Antimonsulfid und Siedhitze angewandt.

Die so erhaltene gelbe Auflösung des Ammoniumsulfantimoniats läfst sich ohne Zersetzung nicht concentriren; auch in Destillationsgefäfsen erhitzt, zerfällt sie zum Theil in ihre Bestandtheile. Zusatz von Alkohol bewirkt einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Schwefelantimons, von dem ich jedoch nicht zu be-

Digitized by Google

stimmen wage, ob er reines Antimonsulfid ist oder etwas Basis enthält. Denn seine Eigenschaft, durch Kalizusatz Ammoniak zu entwickeln, konnte selbst nach dem Auswaschen anhängendem Sulfantimoniat zugeschrieben werden.

Bei Zerlegung eines Theils der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure wurden 1,066 Antimonsulfid (worin 0,409 Schwefel) und 1,017 Salmiak erhalten, welche 0,6502 Schwefelammonium (worin 0,305 Schwefel) entsprechen. Diefs Verhältnifs zeigt hier ebenfalls eine nicht ganz vollkommene Sättigung der Basis mit Antimonsulfid an.

Baryumsulfantimoniat.

Eine Auflösung von Barythydrat verhält sich gegen Antimonsulfid wie Kali, nur scheidet sich im Verhältnifs mehr antimonsaure Baryterde ab. Zur Darstellung des Salzes wurde Antimonsulfid bis zur Sättigung in eine Auflösung von Schwefelbaryum eingetragen, und die gelbliche Flüssigkeit, da sie durch Abdampfen nicht gut zu krystallisiren schien, mit Alkohol vermischt. Auf diese Art wurde das Baryumsulfantimoniat in weifsen, sternförmig gruppirten, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche an der Luft nicht zerfliefsen, durch Abscheidung von Schwefelantimon jedoch bräunlich werden.

I. 2,12 Grm., die zuvor über Schwefelsäure getrocknet worden, verloren beim Erhitzen 0,21, und färbten sich, ohne zu schmelzen, braun.

II. 2,919 Grm. wurden in Wasser aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure fällte 1,202 Antimonsulfid, und aus dem Filtrat schlug Schwefelsäure 1,965 schwefelsauren Baryt nieder, welche 1,426 Schwefelbaryum entsprechen.

Demnach besteht das Salz aus:

Antimonsulfid	41,178
Schwefelbaryum	48,852
Wasser	9,906
	99,936.

Diese Zahlen führen zu der Formel $\dot{Ba}^3\,\dddot{Sb} + 6\dot{H}$, denn dieselbe giebt:

Antimonsulfid	40,490
Schwefelbaryum	49,076
Wasser	10,434
	100.

Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher das Salz krystallisirt war, enthielt nur Spuren von Baryt. Sie setzte beim Verdampfen etwas Schwefelantimon ab.

Durch Glühen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt, gewöhnlichem Schwefelantimon, Schwefel und Kohle gelang es nicht, die Verbindung darzustellen; denn in mehren Versuchen trat die Masse an Wasser nur eine sehr geringe Menge Sulfantimoniat ab.

Strontiumsulfantimoniat.

Die Darstellung war die des Baryumsalzes. Allein weder durch Abdampfen noch durch Zusatz von Alkohol wurden Krystalle erhalten; der letztere fällte es in Gestalt einer schweren ölähnlichen Flüssigkeit.

Ein Theil der Auflösung wurde durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Er gab 0,945 Antimonsulfid, und durch Abdampfen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure 1,125 schwefelsaure Strontianerde, entsprechend 0,733 Schwefelstrontium. Die Schwefelmengen der Säure und Basis verhalten sich hier $=0{,}36 : 0{,}19$. Dennoch ist nicht zu zweifeln, dafs auch hier das Verhältnifs $=5 : 3$, also $=0{,}31 : 0{,}19$ das richtige seyn müsse.

Calciumsulfantimoniat.

Kocht man Antimonsulfid mit Schwefelcalcium ($\dot{Ca}$, durch Glühen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle bereitet) und Wasser, so erhält man eine gelbe Auflösung des Calciumsalzes, welche sich, als man versuchte, sie

zum Krystallisiren zu bringen, wie diejenige des Strontiumsalzes verhielt.

Ein Theil, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, lieferte 4,523 Antimonsulfid, und, nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure, 4,31 schwefelsaure Kalkerde, =2,299 Schwefelcalcium. Vergleicht man diefs Resultat mit dem aus der Formel $\dot{Ca}^{8}\dddot{Sb}$ berechneten, so erhält man:

	Gefunden.	Berechnet.
Antimonsulfid	33,7	34,37
Schwefelcalcium	66,3	65,63
	100.	100.

Magnesiumsulfantimoniat.

Magnesiumsulfhydrat, dargestellt durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in ein Gemenge von Talkerdehydrat und Wasser, wurde mit einem Ueberschufs von Antimonsulfid behandelt. Die gelbe, nicht krystallisirende Flüssigkeit verhielt sich gegen Alkohol dem Ammoniumsalz gleich.

Bei der Zerlegung eines Theils der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure fanden sich 1,67 Antimonsulfid, gegen 1,277 schwefelsaure Talkerde, =0,608 Schwefelmagnesium. Die Schwefelmengen beider verhalten sich =0,64 : 0,34, während das Verhältnifs von 5 : 3 0,64 : 0,38 erfordert.

Ueber das Verhalten des Natriumsulfantimoniats gegen andere Metallsalze.

Diejenigen Schwefelmetalle, welche in Wasser unauflöslich sind, bilden auch unauflösliche Sulfantimoniate, welche sich leicht aus Natriumsulfantimoniat und einem auflöslichen Metallsalz darstellen lassen. In allen Fällen aber, wo es genauer untersucht wurde, zeigte sich ein wesentlicher Unterschied in der Art der Fällung, bei dem Vorherrschen des einen oder des anderen Salzes. Nur

Digitized by Google

wenn man das metallische Salz zu der Auflösung des Natriumsulfantimoniats allmälig hinzusetzt, und von letzterem nach der Fällung noch ein Theil unzersetzt vorhanden ist, nur dann erhält man das verlangte Sulfantimoniat im reinen Zustande. So fand ich es beim Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zink, Nickel, und so mag es auch in den übrigen nicht besonders untersuchten Fällen seyn.

Wenn man hingegen umgekehrt das Schwefelsalz zu dem Metallsalz setzt, und dieses auch nach der Fällung vorwalten läfst, so erhält man einen Niederschlag, welcher wesentlich Sauerstoff enthält. Denn beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt er einen anhaltenden Strom schwefliger Säure; durch kaustische Kaliauflösung zersetzt, giebt er auf Zusatz von Säuren einen Präcipitat von Antimonsäure. Bei der Darstellung dieser Körper enthält die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit stets freie Säure, und zwar in dem Grade, dafs, wenn man mit dem Zusatz des Natriumsulfantimoniats fortfährt, zuletzt ein Zeitpunkt eintritt, wo Schwefelwasserstoffgas entwickelt und reines Antimonsulfid gefällt wird. Die Resultate der analytischen Untersuchung dieser Substanzen, welche zuweilen, wie beim Quecksilber, schon durch die Farbe ihre von den gewöhnlichen Sulfantimoniaten verschiedene Natur verrathen, waren aber im Anfang der Versuche so schwankend, obgleich diefs nicht der Methode — Zersetzung durch Chlorgas — angerechnet werden konnte, dafs deutlich daraus hervorging, die untersuchten Substanzen mufsten Gemenge mehrerer Verbindungen seyn. Erst als bei ihrer Bereitung der Niederschlag mit der Flüssigkeit wenigstens eine Viertelstunde lang im Kochen erhalten worden, stimmten die Resultate der Analyse genügend überein.

Wenn nun aber auch die Zusammensetzung dieser Substanzen dadurch und durch ihr Verhalten zum Kali gefunden war, so war diefs doch keinesweges mit ihrer

Constitution der Fall. Die grofse Mehrzahl derselben enthält 8 At. Metall (Silber, Kupfer, Blei) gegen 2 At. Antimon, 8 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff; es entstand nun die Frage: Sind es Verbindungen von 1 At. metallischem Sulfantimoniat mit 5 At. Metalloxyd, $=\dot{R}^3\,\ddot{\ddot{S}}b + 5\dot{R}$? oder sind es Gemenge (denn an Verbindungen dürfte wohl nicht zu denken seyn) von 8 At. Schwefelmetall und 1 At. Antimonsäure, $=8\dot{R}\,,\,\ddot{\ddot{S}}b$? Für beide Ansichten sprechen Thatsachen, für die zuletzt angeführte aber aufserdem noch, wie wir sehen werden, die Analogie der Arsenikverbindungen, so dafs sie den Vorzug erhalten mufs.

Die metallischen Sulfantimoniate werden also durch die Sauerstoffsalze desselben Metalls zersetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig jedoch erst beim Erhitzen, so dafs der Sauerstoff des Metalloxyds sich mit dem Antimon des Antimonsulfids zu Antimonsäure verbindet, während das Metall sich mit dem Schwefel zu Schwefelmetall vereinigt, welches mit dem übrigen schon vorhandenen und mit der Antimonsäure zugleich niederfällt.

Silbersulfantimoniat.

Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst überschüssigen Natriumsalzes dargestellt, bildet es einen braunschwarzen Niederschlag, welcher so unlöslich ist, dafs bei gut getroffenem Verhältnifs des Fällungsmittels die Flüssigkeit weder Silber noch Antimon enthält. Nach dem Trocknen erscheint das Salz braun.

I. 0,786 Grm. eines Niederschlags, der unter den zuletzt erwähnten Umständen gefällt worden war, wurden durch Chlor in einem dazu passenden Apparat zersetzt; das nach dem Abtreiben von Chlorschwefel und Chlorantimon rückständige Chlorsilber wog 0,602, =0,4534

Silber; die Flüssigkeit der Vorlage, mit Chlorbaryum gefällt, lieferte 1,302 schwefelsauren Baryt, =0,1796 Schwefel.

II. 0,73 Grm., mit aller Vorsicht dargestellt, gaben unter gleichen Umständen 0,535 Chlorsilber =0,403 Silber; und 1,158 schwefelsauren Baryt, =0,1597 Schwefel.

Danach enthält das Salz:

	Versuch. I.	Versuch. II.	Rechnung.	
Silber	57,694	55,207	3 At.	= 55,721
Schwefel	22,853	21,880	8 -	= 22,115
Antimon			2 -	= 22,164
				100.

Die Formel ist also $\dot{Ag}^3\dddot{Sb}$.

Beim Erhitzen in einem kleinen Destillationsapparate entwickelte sich anfangs eine Spur schwefliger Säure; es sublimirte Schwefel. 0,47 Grm., zuvor bei 130° getrocknet, hinterliefsen einen bei schwacher Glühhitze geschmolzenen Rückstand von grauer Farbe, an Gewicht =0,452 oder 96,17 Proc. des Salzes. Nach der bekannten Zusammensetzung des letzteren mufs er enthalten:

Silber	55,721	oder	57,94
Antimon	22,164		23,04
Schwefel	18,285		19,02
	96,170		100.

23,04 Sb erfordern 8,62 S, und bilden 31,66 $\dddot{Sb}$

57,94 Ag - 8,63 - - - 66,57 $\dot{Ag}$

17,25 98,23.

Dieser Rückstand ist folglich $=\dot{Ag}^3\dddot{Sb}$, oder eine Verbindung, wie im dunkeln Rothgültigerz. Er giebt, wie dieses, beim Zerreiben ein rothes Pulver. Der Rechnung zufolge besteht er aus:

Silber	58,98
Antimon	23,46
Schwefel	17,56
	100.

und 100 Th. Silbersulfantimoniat müssen 94,47 desselben liefern. In dem Versuche scheint das Erhitzen etwas zu früh unterbrochen worden zu seyn.

Das Silbersulfantimoniat wird von Kalilauge beim Erhitzen zerlegt; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt, und giebt mit Säuren einen starken Niederschlag von Antimonsulfid, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Der Rückstand ist Schwefelsilber.

In eine ganz neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde Natriumsulfantimoniat getröpfelt, so dafs noch Silbersalz unzersetzt war; das Ganze wurde einige Zeit im Sieden erhalten. Die Flüssigkeit reagirte nun deutlich sauer. Der Niederschlag wird durch's Trocknen schwarz.

Beim Erwärmen mit Kalilauge wird er gleich dem reinen Sulfantimoniat zersetzt. Es scheidet sich reines Schwefelsilber ab, welches an verdünnte Salpetersäure nichts abgiebt, also kein Silberoxyd enthält, während die *farblose* alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure einen rein weifsen Niederschlag von Antimonsäure (eigentlich 2fach antimonsaurem Kali) bildet.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dafs bei der Bildung des Körpers 5 At. Silberoxyd zersetzt wurden, so dafs 5 At. Sauerstoff sich mit den 2 At. Antimon des Sulfantimoniats, und die 5 At. Schwefel mit 5 At. Silber verbunden haben; es sind also in diesem Körper 8 At. Silber, 2 At. Antimon, 8 At. Schwefel, 5 At. Sauerstoff enthalten, wie auch die Analysen darthun.

Zu den nachfolgenden drei Versuchen wurde jedes-

mal ein Product von einer neuen Bereitung verwendet bei welcher das Ganze vor dem Filtriren einige Zeit im Kochen erhalten war.

I. 2,068 Grm., mit Chlorgas behandelt, hinterliefsen 2,064 Chlorsilber =1,5548 Silber, was sich durch Reduction desselben in Wasserstoffgas bestätigte, wobei 1,556 Silber blieben. Ferner wurden erhalten 1,45 schwefelsaurer Baryt =0,2 Schwefel; und nach Entfernung des vorhandenen Barytüberschusses wurden durch Schwefelwasserstoffgas 0,356 gefällt, welche als $\ddot{\dot{S}}\dddot{b}$ 0,21929 Antimon enthalten.

II. 1,933 Grm. gaben 1,928 Chlorsilber =1,45236 Silber, und 1,44 schwefelsauren Baryt, =0,19867 Schwefel; aufserdem noch 0,005, zusammen also 0,20367 Schwefel.

III. 1,458 Grm. lieferten 1,442 Chlorsilber =1,0862 Silber; 1,117 schwefelsauren Baryt =0,15411 Schwefel; 0,257 Antimonsulfid =0,1583 Antimon.

Also in 100:

	I.	II.	III.
Silber	75,184	75,135	74,503
Schwefel	9,674	10,536	10,570
Antimon	10,604	—	10,860.

Das Fehlende ist Sauerstoff. Diese Zahlen entsprechen aber:

8	At.	Silber	74,39
8	-	Schwefel	11,07
2	-	Antimon	11,09
5	-	Sauerstoff	3,45
			100.

Frühere Analysen von Präparaten, bei deren Darstellung der Niederschlag mit der silberhaltigen Flüssigkeit nicht gekocht worden war, hatten 71 bis 73 Proc. Silber und 13 bis 11 Proc. Schwefel gegeben.

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung wird durch die Bestimmung der Quantität dieses Niederschlags unterstützt, welche mittelst einer bestimmten Menge Natriumsalz aus salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird.

a) 1,071 frisch bereitetes krystallisirtes und über Schwefelsäure von Feuchtigkeit befreites Natriumsulfantimoniat lieferten 2,71 Grm. (bei 125° getrocknet).

b) 1,57 Grm. gaben auf gleiche Art 3,874 Grm.

100 Th. Natriumsalz lieferten mithin

nach *a*) 2,53 Th.

- *b*) 2,468 -

während der Rechnung gemäfs 2,375 Th. erhalten werden sollen.

Versuche der Art sind natürlich keiner grofsen Genauigkeit fähig; sie geben nur Annäherungen.

Erhitzt man diese Substanz sehr gelinde, so verwandelt sie sich zum Theil in metallisches Silber; geschieht das Erhitzen (in verschlossenen Gefäfsen) jedoch schneller und stärker, so entwickelt sich sehr viel schweflige Säure, aber kein Schwefel; der Rückstand sintert bei Glühhitze zusammen, und aufserdem findet man eine nicht unbedeutende Menge Antimonoxyd in octaëdrischen und prismatischen Krystallen, theils am Glase sublimirt, theils den Glührückstand bedeckend. Dieser letztere ist ein Gemenge von Schwefelsilber, metallischem Silber, unterantimonigem Sulfid und Antimonoxyd, deren relative Mengen sehr von der Schnelligkeit und dem Grade des Erhitzens abhängen. Das Auftreten des metallischen Silbers bei einer Temperatur, wobei sich noch keine schweflige Säure bildet, scheint sehr zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, nach welcher die Substanz $\dot{Ag}^3\,\dddot{Sb} + 5\,\dot{Ag}$ ist, wiewohl derselben andere Gründe entgegen sind.

Bleisulfantimoniat.

Es wurde wie das Silbersalz dargestellt. Es ist dunkelbraun von Farbe. Gegen Kaliauflösung verhält es sich wie jenes.

I. 0,883 Grm., mit Chlorgas zerlegt, gaben 0,681 Chlorblei =0,50784 Blei; ferner 1,379 schwefelsauren Baryt =0,19026 Schwefel.

II. 0,738 lieferten 0,551 Chlorblei =0,4106 Blei; 1,085 schwefelsauren Baryt =0,1497 Schwefel.

Danach enthält das Salz:

	I.	II.
Blei	57,460	55,635
Schwefel	21,547	20,284.

Die nach der Formel $\dot{Pb}^3\,\dddot{Sb}$ berechnete Zusammensetzung ist:

Blei	54,653
Schwefel	22,648
Antimon	22,699
	100.

Bei der Darstellung dieses Salzes kann es leicht geschehen, dafs, wenn man essigsaures Bleioxyd tropfenweise in das alkalische Sulfantimoniat gieſst, dem Niederschlag dennoch etwas von der Verbindung sich beimengt, welche bei überschüssigem Bleisalze entsteht. Ein auf solche Art verunreinigtes Salz sieht dunkler aus, giebt bei der Analyse mehr Blei und weniger Schwefel, und beim Erhitzen merklich schweflige Säure. Bei jener Fällung nämlich bildet jeder Tropfen Bleiauflösung, sobald er die Flüssigkeit berührt, zwar sogleich Bleisulfantimoniat, aber zunächst nur auf seiner Oberfläche, da diese Verbindung, wie man dieſs auch leicht bemerken kann, um den Tropfen eine Hülle bildet, innerhalb deren sich Bleiauflösung befindet. Bringt man einen sol-

Digitized by Google

chen Niederschlag auf's Filtrum und läfst die Flüssigkei gröfstentheils abfliefsen, so beobachtet man beim Um rühren desselben häufig einen Geruch nach Schwefelwas serstoffgas, indem durch die Bewegung die Hüllen zer stört werden, das Bleisalz, was darin eingeschlossen war durch das Bleisulfantimoniat zersetzt und die Säure frei gemacht wird, welche aus dem noch nicht ausgewasche nen alkalischen Sulfantimoniat Schwefelwasserstoff ent wickelt. Es ist bei der Darstellung des Bleisulfantimo niats deswegen unerläfslich, nach der Fällung stark um zuschütteln, oder besser, das Ganze in der Wärme zu digeriren.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen verhält sich das Bleisulfantimoniat genau wie das Silbersalz; der geschmolzene Rückstand, in mehreren Versuchen 94 bis 96 Proc. ausmachend, ist $\dot{Pb}^3\,\dddot{Sb}$, d. h. diejenige Verbindung, welche in neuerer Zeit als Fossil an mehreren Orten aufgefunden, und *Boulangerit* genannt worden ist, Danach müfsten $94\frac{1}{3}$ Proc. erhalten werden.

Gegen Kalilauge verhält es sich ebenfalls genau wie das Silbersalz.

Fügt man zu essigsaurer Bleioxydauflösung nur so viel Natriumsulfantimoniat nach und nach hinzu, dafs noch unzersetztes Bleisalz vorhanden ist, und kocht dann den entstandenen dunklen Niederschlag sammt der Flüssigkeit eine Zeit lang, so erhält man ein Product, welches dem beim Silber angeführten in jeder Hinsicht entspricht.

I. 2,82 Grm., durch Chlorgas zerlegt, lieferten 2,643 Chlorblei = 1,9695 Blei; 2,11 schwefelsauren Baryt = 0,29111, und aufserdem noch 0,014, zusammen also 0,305 Schwefel.

II. 2,362 Grm. gaben 2,16 Chlorblei = 1,60963 Blei; 2,014 schwefelsauren Baryt = 0,27787 Schwefel; au-

Digitized by Google

aufserdem 0,012, zusammen =0,28987 Schwefel. Das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Antimonsulfid betrug 0,485, =0,2987 Antimon.

Danach enthält diese Substanz:

	I.	II.	Rechnung.
Blei	69,842	68,147	8 At. = 73,56
Schwefel	10,820	12,272	8 - = 11,43
Antimon	—	12,646	2 - = 11,45
Sauerstoff			5 - = 3,56
			100.

Die Zusammensetzung ist also die des Silbersalzes, so dafs die Substanz entweder $=\dot{P}b^3\dddot{S}b+5\dot{P}b$ oder $=8\dot{P}b\,,\,\ddot{\dot{S}}b$ ist.

Aus dem geringeren Bleigehalt der untersuchten Proben geht hervor, dafs dieselben, aller Vorsicht ungeachtet, etwas $\dot{P}b^3\dddot{S}b$ enthielten. Diefs bestätigte auch das Verhalten zu Kaliauflösung, indem die alkalische Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren einen schwach gelben Niederschlag, dem also etwas Antimonsulfid beigemengt war, lieferte.

Proben eines Präparats, bei dessen Bereitung zwar ebenfalls Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd vorhanden, aber das Ganze nicht erhitzt war, enthielten so viel $\dot{P}b^3\ddot{S}b$, dafs sie bei der Analyse nur 62,56 — 64,89 —65,89 Proc. Blei lieferten.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen erhält man aus diesem Körper ähnliche Producte, wie sie beim Silber erwähnt wurden; viel schweflige Säure; der Rückstand ist bleigrau, halb geschmolzen, mit krystallisirtem Antimonoxyd bekleidet; er enthält neben $\dot{P}b$ und $\dddot{S}b$ vielleicht eins der beiden von Bredberg beschriebenen Subsulfurete.

Auch auf synthetischem Wege hat sich die angegebene Zusammensetzung bestätigt. Aus 1,858 Grm. krystallisirten Natriumsulfantimoniats wurden nämlich 4,415 Grm. Niederschlag, aus 1,00 Th. mithin 2,373 Th. erhalten. Der Rechnung gemäfs müssen aber 2,30 erhalten werden.

Kupfersulfantimoniat.

Zur Darstellung diente schwefelsaures Kupferoxyd, welches aus dem Natriumsalze das Kupfersulfantimoniat als einen dunkelbraunen Niederschlag fällte.

I. 1,442 Grm. desselben wurden mit Königswasser oxydirt. Es blieben 0,28 Schwefel zurück, und durch Chlorbaryum fielen 1,817 schwefelsaurer Baryt nieder, =0,25069 Schwefel, zusammen =0,53069. Die vom Baryt befreite Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gesättigt und mit Ammoniumsulfhydrat heifs digerirt [1]); das wie gewöhnlich oxydirte Schwefelkupfer lieferte bei der Fällung mit Kali 0,454 Kupferoxyd =0,3672 Kupfer. Das durch Chlorwasserstoffsäure gefällte Schwefelantimon war =1,049; es wurden darin 0,4369 Schwefel gefunden, mithin 0,50531 Antimon.

II. 0,972 Grm., in gleicher Art behandelt, lieferten 1,21 schwefelsauren Baryt =0,166943 Schwefel, welche, nebst 0,187, zusammen 0,3539 ausmachen. Ferner 0,311 Kupferoxyd =0,2482 Kupfer; 0,722 Schwefelantimon, worin 0,427 Schwefel gefunden wurden. Bei diesem Versuche wurde zugleich auf eine Beimengung von Natriumsulfantimoniat Rücksicht genommen, da das Präparat beim Auswaschen zum Theil durch das Filtrum ging, und die Operation deshalb nicht vollkommen beendigt wurde. In der That lieferte die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Verdunsten 0,02 schwefelsaures Natron, woraus das Sulfantimoniat berechnet und in den folgenden Angaben in Abzug gebracht ist.

1) In der Kälte wird viel Schwefelkupfer aufgelöst.

Digitized by Google

	Versuch. I.	Versuch. II.	Rechnung.
Kupfer	25,500	27,016	26,922
Schwefel	36,802	37,192	36,498
Antimon	35,042	35,792	36,580
	97,344	100.	100.

Die Rechnung ist nach der Formel $\dot{Cu}^3\,\dddot{Sb}$ geführt.

Durch Kaliauflösung erleidet dieſs Salz genau dieselbe Zersetzung wie das Silber- und Bleisalz. Beim Erhitzen liefert es freien Schwefel, und einen in schwacher Glühhitze geschmolzenen Rückstand, dessen Gewicht in einem Versuche 80,98 Proc. betrug. Daraus scheint hervorzugehen, daſs fast die Hälfte des Schwefels sich verflüchtigt, und der Rückstand ein Sulfantimoniat von Kupfersulfuret ($\dot{Cu}$) darstellt, worin die Säure doppelt so viel Schwefel als die Basis enthält.

Fällt man überschüssiges schwefelsaures Kupferoxyd durch Natriumsulfantimoniat, so erhält man ebenfalls einen braunschwarzen Niederschlag, welcher neben reinem $\dot{Cu}^3\,\dddot{Sb}$ noch sauerstoffhaltige Verbindungen enthält, jedoch in ganz unbestimmten Verhältnissen. Erhitzt man aber das Ganze nach der Fällung zum Kochen, so verwandelt sich die braunschwarze Farbe des Niederschlags in eine grünlichschwarze, und man hat nun eine in der Zusammensetzung der beim Silber und Blei beschriebenen ähnliche Substanz.

I. 0,914 Grm., durch Chlorgas zersetzt u. s. w., gaben Kupferoxyd 0,519 = 0,41429 Kupfer; 1,492 schwefelsauren Baryt = 0,20585 Schwefel; 0,323 Schwefelantimon, worin 0,135 Schwefel gefunden wurden.

II. 1,522 Grm., zu einer anderen Zeit dargestellt, gaben 0,838 Kupferoxyd = 0,6689 Kupfer; 2,36 schwe-

Digitized by Google

felsauren Baryt =0,3256 Schwefel; 0,51 Schwefelantimon, als $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ =0,314 Antimon.

Oder 100 Th. enthalten:

	I.	II.	Rechnung.
Kupfer	45,328	43,951	8 At. = 45,96
Schwefel	22,522	21,393	8 - = 23,37
Antimon	21,663	20,641	2 - = 23,42
Sauerstoff			5 - = 7,25
			100.

Dieser Niederschlag ist also wieder entweder

$$\dot{Cu}^3\,\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 5\,\dot{Cu} \text{ oder } 8\,\dot{Cu}\,,\,\dddot{Sb}.$$

Zugleich sieht man aber, wie schwer es ist, ihn frei von $\dot{Cu}^3\,\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ zu erhalten. Ein anderer Versuch hatte selbst nur 42,7 Proc. Kupfer, und Proben, bei deren Darstellung keine erhöhte Temperatur angewendet worden, gar nur 35,4 bis 36,9 Proc. Kupfer geliefert. Zu Kaliauflösung verhält sich dieser Körper wie die früheren. Ebenso beim Erhitzen in Destillationsgefäfsen; der Rückstand schmolz bei schwacher Glühhitze vollkommen und erstarrte zu einer schwarzgrauen metallisch glänzenden Masse. Obgleich begreiflicherweise seine Menge nicht ganz constant seyn kann, so dürften doch einige Versuche darüber, bei denen möglichst gleich stark und schnell erhitzt wurde, einer Erwähnung verdienen. Die Substanz, wovon Analyse I angestellt war, lieferte in einer verschlossenen Glasröhre 83,645 Proc. Rückstand; in einem bedeckten Porcellantiegel 83,94 Proc.; in einem dritten Versuche wurden 83,65 Proc. erhalten. Bei dem zweiten Versuche war das Gewicht des Rückstandes nach möglichst vollkommener Entfernung des anhängenden Antimonoxyds =81,1 Proc. Um seine Zusammensetzung kennen zu lernen, wurde er mittelst Chlor analysirt.

Von 1,387 Grm. wurden 1,009 Kupferoxyd =0,8054

Kupfer, ferner 2,066 schwefelsaurer Baryt =0,285 Schwefel und 0,462 Schwefelantimon erhalten, worin sich 0,19364 Schwefel fanden. Diefs giebt für 100 Th.:

Kupfer	58,07
Schwefel	20,55
Antimon	19,35
	97,97

was zu zeigen scheint, dafs darin 12 At. Kupfer gegen 9 At. Schwefel und 2 At. Antimon enthalten seyen, denn in diesem Fall hätte man:

Kupfer	58,11
Schwefel	22,17
Antimon	19,72
	100.

Man kann diesen Rückstand demgemäfs als $\dot{Cu}^6\dddot{Sb}$ betrachten; er enthält zwei Drittel des Antimongehalts der Substanz, während ein Drittel sich in Oxyd verwandelt hat, und immer 2 At. jenes Salzes gegen 1 At. Antimonoxyd sich bilden. Unter diesen Voraussetzungen sollten 79,1 Proc. (vom Gewicht der Substanz) des ersteren und 7,8 Proc. des letzteren erzeugt werden, zusammen 86,9 Proc. ausmachend. Dafs weniger Oxyd erhalten wurde, liegt theils in der Flüchtigkeit dieser Substanz, theils in der unvollkommenen mechanischen Trennung von der geschmolzenen Masse.

Quecksilbersulfantimoniat.

Mit *Quecksilberoxydulsalzen* erhält man einen schwarzen Niederschlag, man mag das eine oder das andere Fällungsmittel im Ueberschufs anwenden.

Mit *Quecksilberoxydsalzen*, z. B. dem Chlorid, erhält man das proportionale Sulfantimoniat wiederum nur bei vorwaltendem Natriumsalz, in welches man die Auf-

lösung des Chlorids tröpfelt. $Hg^3 Sb''''$ ist ein dunkel orangefarbiger Niederschlag, der nach dem Trocknen eine braune Farbe besitzt.

Setzt man dagegen Natriumsulfantimoniat zu einem grofsen Ueberschufs von Quecksilberchlorid, so erhält man eine *weifse* Fällung, in welche sich auch das schon gebildete orangefarbige Sulfantimoniat durch Erhitzen mit Quecksilberchloridauflösung verwandelt.

Diese Verbindung wird von den einfachen Säuren wenig angegriffen, von Königswasser aber leicht aufgelöst. Durch Uebergiefsen mit Kalilauge wird sie sogleich geschwärzt, indem sich reines Schwefelquecksilber ausscheidet; übersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure, so fällt Antimonsäure nieder, während Silbersalze in dem Filtrat die Gegenwart von Chlor anzeigen. Dieser letztere Umstand, verbunden mit der eigenthümlichen Farbe des Niederschlags, sprechen dafür, dafs er keinesweges ein Gemenge sey, sondern eine feste Verbindung, und zugleich bemerkt man bei seiner Bildung die grofse Analogie, welche das Verhalten der Sulfantimoniate mit dem des Schwefel- und Phosphorwasserstoffs gegen Quecksilberoxydsalze darbietet, wenn diese im Ueberschufs vorhanden sind. Allein er enthält aufserdem noch Quecksilberoxyd chemisch gebunden. Denn beim Erhitzen in einer Retorte giebt er schweflige Säure, färbt sich dunkel, es sublimirt dabei metallisches Quecksilber und es destillirt Antimonchlorid über; in der Retorte bleibt schwarzes Schwefelquecksilber, welches bei verstärkter Hitze gleichfalls vollkommen flüchtig ist. Auch wenn man die Substanz in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich etwas schweflige Säure, jedoch nur im Anfange, da sie später durch das zugleich entstehende Schwefelwasserstoff zersetzt wird, denn in dem Wasser der Vorlage setzt sich Schwefel ab.

Digitized by Google

Um die Zusammensetzung zu ermitteln, dienten folgende Versuche, wobei die Verbindung, welche bei 150° sich nicht verändert, getrocknet angewendet wurde:

I. 2,383 Grm. wurden in Königswasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit Weinsteinsäure und Wasser vermischt und durch Chlorbaryum gefällt; 1,65 schwefelsaurer Baryt, welche so erhalten wurden, enthalten 0,22765 Schwefel. Nach Entfernung des Barytüberschusses wurde mit Ammoniak neutralisirt, und das Quecksilber durch Digestion mit Ammoniumsulfhydrat vom Antimon getrennt. Das Schwefelquecksilber wog 1,964, und enthielt, einem besonderen Versuch zufolge, 0,2796 Schwefel, mithin 1,6844 Quecksilber. Das Schwefelantimon, durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, war =0,72, und enthielt 0,48835 Schwefel.

II. 1,637 Grm., auf gleiche Art aufgelöst, hinterliefsen dabei 0,097 Schwefel, gaben 0,446 schwefelsauren Baryt =0,0615, zusammen also 0,1585 Schwefel. Nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt worden, wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt, mit Chlorwasserstoffsäure wiederum schwach sauer gemacht, und mit einem Zusatz von ameisensaurem Natron längere Zeit bei 60° bis 80° C. digerirt. Das niedergefallene Quecksilberchlorür betrug 1,342 =1,1422 Quecksilber. Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, lieferte 0,244 Schwefelantimon, worin sich 0,1034 Schwefel fanden.

III. 2,142 Grm., ganz auf gleiche Art untersucht, gaben als Endresultat: 0,2097 Schwefel; 1,67 Quecksilberchlorür =1,4214 Quecksilber; 0,20328 Antimon.

IV. 1,248 Grm., mit Kalilauge digerirt, hinterliefsen 1,017 Schwefelquecksilber, =0,8775 Quecksilber.

V. 2,642 Grm., auf eben diese Art zersetzt, wurden zur Bestimmung des Chlorgehalts benutzt, indem die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und durch Schwefelwasserstoffgas vom Antimon befreit wurde.

Nachdem das darin noch enthaltene Gas durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entfernt worden, fällte salpetersaures Silberoxyd 0,963 Chlorsilber, =0,23757 Chlor.

Nach diesen Versuchen enthält die Verbindung:

	I.	II.	III.	IV. und V.
Quecksilber	70,684	69,778	69,301	71,11
Schwefel	9,553	9,684	9,792	—
Antimon	9,721	8,589	9,490	—
Chlor	—	—	—	8,992

Nimmt man das Mittel, und den Verlust für Sauerstoff, so hat man:

Quecksilber	70,218
Schwefel	9,676
Antimon	9,600
Chlor	8,992
Sauerstoff	1,514
	100.

Diese Zahlen führen zu der Annahme, dafs in der Verbindung enthalten seyen: 1 At. Antimonsulfid, 3 At. Schwefelquecksilber, 3 At. Quecksilberchlorid und 3 At. Quecksilberoxyd; denn die nach der Formel

$$\dot{Hg}^{3}\,\dddot{Sb} + 3\,HgCl + 3\,\dot{Hg}$$

berechnete Zusammensetzung ist:

Quecksilber	70,14
Schwefel	9,91
Antimon	9,93
Chlor	8,17
Sauerstoff	1,85
	100.

Zinksulfantimoniat.

Durch Eintröpfeln einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in diejenige des Natriumsalzes wird es als dunkel orangefarbiger Körper erhalten, welcher sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit auflöst; beim Auswaschen geht er zum Theil durch's Filter. Der Niederschlag, welcher bei Anwendung von überschüssigem Zinksalz erhalten wird, besitzt fast dieselbe Farbe. Er wurde mit der Flüssigkeit einige Zeit gekocht. Nach dem Trocknen bildet er eine braunrothe Masse von glänzendem Bruch.

Diese Verbindung wird schon von Chlorwasserstoffsäure zersetzt; nach einigem Kochen ist alles aufgelöst. Auch von Kalilauge erleidet sie eine Zersetzung, so dafs reines Schwefelzink zurückbleibt, während die gelbe Flüssigkeit auf Zusatz von Säuren unter schwacher Schwefelwasserstoffentwicklung einen Niederschlag von Antimonsulfid giebt, welcher sich in Ammoniumsulfhydrat vollkommen auflöst.

Die geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, so wie das Verhalten in der Hitze zeigen, dafs die Verbindung Sauerstoff enthalten müsse. 1,122 Grm., bei 150° getrocknet, wurden durch Königswasser oxydirt [1]); nachdem die mit Weinsteinsäure versetzte Flüssigkeit von 0,068 Schwefel getrennt worden, lieferte sie 2,205 schwefelsauren Baryt, =0,3042 Schwefel, so dafs dessen gesammte Menge =0,3722 war. Nach Abscheidung des Baryts fielen durch Schwefelwasserstoffgas 0,592 Schwefelantimon, worin die Untersuchung 0,2463 Schwefel nachwies. Das Zink, mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch kohlensaures Natron niedergeschlagen, gab 0,432 Zinkoxyd =0,34615 Zink.

1) Durch rauchende Salpetersäure wird die Substanz unter einer Feuererscheinung zerlegt.

Digitized by Google

Folglich sind in 100 Theilen:

Zink	30,851
Antimon	30,808
Schwefel	33,175
	94,834.

Wenn das Fehlende für Sauerstoffgas genommen wird, so entspricht dieſs so ziemlich folgender Zusammensetzung:

4	At.	Zink	32,68
2	-	Antimon	32,68
8	-	Schwefel	32,61
1	-	Sauerstoff	2,03
			100.

Wenn man eine feste Verbindung annehmen dürfte, so könnte dieselbe hiernach $= \dot{Zn}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb} + \dot{Zn}$ seyn. Betrachtet man die Substanz aber nach Analogie der früher beschriebenen ähnlichen Körper, so muſs man sie für ein Gemenge von $\dot{Zn}^3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ mit Schwefelzink und Antimonsäure halten. Ich habe nicht untersucht, ob durch Stunden lang fortgesetztes Kochen bei ihrer Darstellung noch die Bestandtheile von 4 At. Zinkoxyd hinzutreten können.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäſsen sublimirte Schwefel, und es entwickelte sich viel schweflige Säure; der halbgeschmolzene Rückstand war röthlichgrau und glänzend; in einem Versuche betrug er 82,9 Proc., was, mit der vorher gefundenen Zusammensetzung verglichen, zeigen würde, daſs die Hälfte des Schwefels fortgegangen sey; die Rechnung giebt für diesen Fall 81,67 Proc.

Eisensulfantimoniat.

Dieses Salz, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und dem Natriumsalze als ein schwarzer Niederschlag erhal-

Digitized by Google

ten, ist sehr leicht zersetzbar; schon auf dem Filtrum färbt es sich grau, und nach kurzem Aufbewahren rostgelb.

Setzt man zu der Auflösung eines neutralen *Eisenoxydsalzes* (es wurde krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak gewählt) Natriumsulfantimoniat, so entsteht ein grünlich gelbbrauner Niederschlag, so lange die Flüssigkeit noch überschüssiges Eisen enthält. Dabei wird sie aber entfärbt, und man findet in ihr, bei richtig getroffenem Zusatz des Schwefelsalzes, kein Eisenoxyd, sondern nur *Oxydul*. Der erwähnte Niederschlag enthält gar kein Eisen, sondern ist ein Gemenge von Antimonsulfid und Schwefel.

Zwei Versuche bestimmten die Gesammtmenge des Schwefels in ihm zu 49,585 und 50,283 Proc. Daraus geht hervor, dafs er gegen 1 At. Antimon 4 At. Schwefel enthält; denn in diesem Fall erfordert die Rechnung 50,05 Antimon und 49,95 Schwefel. Er mufs als $\dddot{S}b$, gemengt mit 3S, betrachtet werden. Seine Entstehung erklärt sich einfach, wenn man 1 At. $\dot{N}a^3\dddot{S}b$ auf 3 At. $\dot{F}e\ddot{S}^3$ wirken läfst; denn daraus müssen 9 At. $\dot{F}e\ddot{S}$, 3 At. $\dot{N}a\ddot{S}$, 1 At. $\dddot{S}b$ und 3 At. S hervorgehen.

Der schwarze Niederschlag, welcher beim Eintröpfeln des alkalischen Schwefelsalzes in die Eisenoxydauflösung niederfällt, ist vielleicht das Sulfantimoniat von Eisensesquisulfuret, $=\dddot{F}e\dddot{S}b$.

Mangansulfantimoniat. Setzt man zur Auflösung des Natriumsulfantimoniats eine kleine Menge schwefelsaures Manganoxydul, oder umgekehrt, so entsteht in beiden Fällen anfangs nur eine schwache weifse Trübung, bald aber ein starker rothbrauner Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen mit der Flüssigkeit nicht verändert, aber beim Auswaschen und noch mehr beim Trocknen durch Oxydation röthlichgrau wird.

Digitized by Google

Nickelsulfantimoniat und *Kobaltsulfantimoniat* sind schwarze Niederschläge, beim Vorwalten des einen wie des andern Fällungsmittels, welche von Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen zersetzt werden, und sich beim Aufbewahren an der Luft nach und nach oxydiren.

Kadmiumsulfantimoniat ist ein hell orangefarbiger Niederschlag; bei überschüssigem Kadmiumsalz ist der Niederschlag etwas dunkler, und wird unter der Flüssigkeit bei längerem Stehen rothbraun.

Wismuthsulfantimoniat, ist wegen der sauren Beschaffenheit der Wismuthauflösungen schwer frei von $\overset{'}{Bi}$ und $\overset{'''}{Sb}$ zu erhalten; es ist dunkelbraun.

Zinnsulfantimoniat, mittelst Zinnchlorür dargestellt, besitzt eine gelbbraune Farbe.

Uransulfantimoniat, mittelst Ammonium-Uranchlorid erhalten, ist gleichfalls gelbbraun.

Bei der Fällung von Chrom(ammoniak)alaun durch Natriumsulfantimoniat erhält man unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen orangefarbigen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von Antimonsulfid und Chromoxyd.

Verhalten des Natriumsulfantimoniats zum Brechweinstein.

Es ist bemerkenswerth, dafs wenn man das Schwefelsalz zur Brechweinsteinauflösung setzt, anfangs eine rothe Färbung, bald aber ein orangefarbiger Niederschlag erfolgt.

Beim Uebergiefsen desselben mit Kalilauge bleibt ein gelber Rückstand, welcher aus Schwefelnatrium-Antimonoxyd und Antimonoxyd-Kali besteht.

In höherer Temperatur schmilzt die Substanz sehr leicht zu einer metallischglänzenden schwarzen Masse, welche an den Kanten mit rother Farbe durchscheinend ist, und auch ein rothes, in erhitzter Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflösliches Pulver liefert.

Digitized by Google

I. 0,429 Grm., bei 110° getrocknet, wurden in Wasserstoffgas erhitzt. Anfangs verflüchtigte sich Schwefel, indem die Masse grau wurde; sodann bildeten sich Wasser und Schwefelwasserstoffgas. Das zurückgebliebene Antimon betrug 0,312.

II. 0,832 Grm., welche aus derselben Flüsigkeit, wie I., durch ferneren Zusatz des Natriumsalzes gefallen waren, liefsen unter denselben Umständen 0,597 zurück.

III. 1,46 Grm., zu einer anderen Zeit dargestellt, gaben, mit Königswasser oxydirt, 0,02 Schwefel, und 1,706 schwefelsauren Baryt =0,235 Schwefel, zusammen 0,255.

IV. 0,968 Grm., wiederum von Neuem dargestellt, gaben 0,013 Schwefel, und 1,313 schwefelsauren Baryt =0,1811 Schwefel, zusammen 0,1941.

V. 1,23 Grm., in Wasserstoffgas erhitzt, hinterliefsen 0,883 Antimon; das Wasser, in Chlorcalcium gesammelt, betrug 0,093, enthaltend 0,0826 Sauerstoff.

Demnach enthält die Substanz:

	I.	II.	III.	IV. und V.
Antimon	72,77	71,75	—	71,79
Schwefel	—	—	19,86	20,05
Sauerstoff	—	—	—	6,72
				98,56.

Diefs entspricht 4 At. Antimon, 4 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff; denn danach müfste erhalten werden:

Antimon	74,49
Schwefel	18,58
Sauerstoff	6,93
	100.

Entweder läfst sich diese Zusammensetzung durch $\overset{\cdots}{Sb}+\overset{\cdots}{Sb}$ oder durch $\overset{''}{Sb}+\overset{'''}{Sb}+2\overset{\cdots}{Sb}$ bezeichnen, wobei aber wohl nicht an eine chemische Verbindung zu denken ist.

Digitized by Google

Vielleicht mufs man diesen Niederschlag als ein Gemenge von $\overset{\prime\prime\prime}{\dot{S}b}$ mit $\overset{\prime\prime\prime}{\dot{S}b}\,\overset{\cdots}{\dot{S}b^2}$ betrachten. Seine Bildung erklärt sich leicht durch Einwirkung von 1 At. Natriumsulfantimoniat auf 3 At. Brechweinstein, wobei die Producte sind: 3 At. $\dot{N}a\bar{T}$, 1 At. $\overset{\prime\prime\prime}{\dot{S}b}$, 1 At. $\overset{\prime\prime\prime}{\dot{S}b}$ und 2 At. $\overset{\cdots}{\dot{S}b}$.

Verhalten des Natriumsulfarseniats zu einigen Metallsalzen.

Wie wir gesehen haben, ist die Constitution der Niederschläge, welche alkalische Sulfantimoniate in Metallsalzen bei einem Ueberschufs der letzteren hervorbringen, einer zweifachen Deutung fähig, insbesondere handelt es sich darum, zu bestimmen, ob das Antimon oder ob ein Theil des anderen Metalls darin im oxydirten Zustande anzunehmen sey. Das Verhalten der fraglichen Niederschläge zu den Reagentien kann in dieser Beziehung keinen Aufschlufs geben, da die Reagentien offenbar die Constitution ändern können. Die Antimonsäure mufs, im Fall sie sich bildet, immer in den entstehenden Niederschlag übergehen, da sie in Wasser und in so schwach sauren Flüssigkeiten, wie sie bei der Darstellung jener Substanzen sich erzeugen, unauflöslich ist. In der That liefs sich in diesen, überschüssiges Metallsalz enthaltenden Auflösungen niemals Antimon erkennen.

Bei der Eigenschaft der Arseniksäure, in Wasser sehr auflöslich zu seyn, und bei der grofsen Analogie, welche die Sulfarseniate mit den Sulfantimoniaten zeigen, schien das Verhalten der ersteren zu Metallsalzen die Erklärung der beim Antimon eintretenden Erscheinungen in sich zu enthalten, und gab auf diese Art zu den nachstehenden Versuchen Anlafs.

Das dazu benutzte Natriumsulfarseniat wurde durch Kochen eines Gemenges von 1 Th. Schwefel, 1½ Th.

Digitized by Google

Operment, und 8 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron dargestellt. Die erhaltenen Krystalle wurden nochmals umkrystallisirt und der Analyse unterworfen, um die Identität mit dem von Berzelius [1]) beschriebenen Salze darzuthun.

3,778 Grm., zuvor über Schwefelsäure getrocknet, wurden in Wasser aufgelöst und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Das niedergefallene Arseniksulfid betrug 1,41. Die Flüssigkeit lieferte 1,606 Chlornatrium =1,0773 Schwefelnatrium. Verglichen mit der Analyse von Berzelius und der von Demselben berechneten Zusammensetzung, erhält man für 100 Theile:

		Berzelius.	Rechnung.
Arseniksulfid	37,32	38,50	38,08
Schwefelnatrium	28,52	28,60	28,89
Wasser	34,16	32,90	33,03
	100.	100.	100.

Der Formel $\overset{\prime}{Na}^3 \overset{\prime\prime\prime}{As} + 15\dot{H}$ entsprechend.

Was die Krystallform dieses Salzes betrifft, so gehört sie wahrscheinlich dem 2- und 1gliedrigen System an. Herrschend ist ein rhombisches Prisma von 113° 40′ und 66° 20′, mit Abstumpfungen der beiderlei Seitenkanten. In der Endigung beobachtet man eine vordere schiefe Endfläche, unter 120° gegen die stumpfe Seitenkante des Prismas geneigt, und in ihrer Diagonalzone ein augitartiges Flächenpaar, welches unter 88° 30′ gegen einander geneigt ist. Auf der hinteren Seite zeigt sich gleichfalls eine schiefe Endfläche, einen Winkel von 103° 20′ gegen die hintere stumpfe Seitenkante bildend, und in ihrer Diagonalzone ein zweites Flächenpaar mit einer gegenseitigen Neigung von etwa 131°.

Als eine Auflösung von diesem Salze mit einem Ueberschufs von *schwefelsaurem Kupferoxyd* längere

1) Lehrbuch Bd. IV S. 186; — auch diese Annalen, Bd. VII S. 14.

Zeit im Kochen erhalten worden, so zeigte es sich, daſ der dabei entstandene schwarze Niederschlag nichts al Kupferbisulfuret, Ću, war, denn in zwei Versuchen lie ferte er 62,79 und 63,69 Proc. Kupfer gegen 31,82 unc 33,71 Proc. Schwefel.

Dagegen ergab sich, daſs die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sämmtliches Arsenik als Arseniksäure aufgelöst enthielt.

Bei Anwendung von *essigsaurem Bleioxyd* findet dasselbe statt, nur mengt sich dem Niederschlage viel arseniksaures Bleioxyd bei, weil diese Verbindung in Essigsäure nur wenig auflöslich ist.

Es ist demnach erwiesen, daſs metallische Sulfarseniate durch überschüssiges Sauerstoffsalz zersetzt werden, so daſs Arseniksäure entsteht und reines Schwefelmetall zurückbleibt. Die Analogie führt also dahin, bei den Sulfantimoniaten dasselbe Verhalten anzunehmen.

Verhalten des Antimonsulfids zu den Auflösungen von Metallsalzen.

Uebergieſs man Antimonsulfid mit einer Auflösung von *salpetersaurem Silberoxyd*, so wird es sogleich braun, und beim Erhitzen schwarz. Es wurde ein Ueberschuſs vom Silbersalze genommen und das Ganze kurze Zeit gekocht. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurde der schwarze Niederschlag mit Kalilauge digerirt, er lieferte dabei Schwefelsilber und eine gelbe Flüssigkeit, welche von Säuren ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas orange gefällt wurde. Wenn sich also aus Antimonsulfid und salpetersaurem Silberoxyd Silbersulfantimoniat bildet, so muſs sich zugleich auch Antimonsäure bilden. Ein kleiner Theil derselben scheidet sich aus der silberhaltigen Flüssigkeit beim Stehen ab. Antimonsulfid verhält sich zu *schwefelsaurem Kupferoxyd* durchaus

aus ebenso; nur war die Abscheidung von Antimonsäure aus dem kupferhaltigen Filtrat noch deutlicher [1]).

Verhalten der Antimonsäure zu Schwefel und Schwefelmetallen.

Da die Bildung von Antimonoxyd beim Erhitzen jener Niederschläge, welche durch alkalische Sulfantimoniate in Metallauflösungen entstehen, im ersten Augenblick gegen die Präexistenz der Antimonsäure in derselben zu sprechen schien, so wurden Gemenge von 8 At. Schwefelmetall ($\dot{C}u$, $\dot{A}g$, $\dot{P}b$, aus den Salzen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt) und 1 At. Antimonsäure gemacht, und diese Gemenge in verschlossenen Gefäfsen erhitzt. Dabei verhielten sie sich durchaus wie jene Niederschläge, d. h. sie entwickelten schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Antimonoxyd. Beide Substanzen bilden sich aber auch, wenn man Schwefel allein mit Antimonsäure erhitzt.

Verhalten eines Gemenges von metallischem Sulfantimoniat und Metalloxyd in der Hitze und zu Kalianflösung.

Aus 3 Thln. schwefelsaurem Kupferoxyd wurde reines Kupfersulfantimoniat ($\dot{C}u^3 \overset{'''}{Sb}$) dargestellt, und zu dem ausgewaschenen Niederschlage das aus 5 Thln. schwefelsauren Kupferoxyds durch Kali gefällte und gleichfalls ausgewaschene Kupferoxyd gemischt. Nach dem Trocknen wurde ein Theil dieser Mengung, welche nun $\dot{C}u^3 \overset{'''}{Sb}$, 5$\dot{C}u$ war, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, wobei die Produkte genau die nämlichen waren, welche der fragliche Niederschlag, aus Natriumsulfantimoniat und überflüssigem schwefels. Kupferoxyd in der Kochhitze gefällt, gegeben hatte. Auch zu Kalilauge verhielt sich je-

1) Der weifse Niederschlag war nicht antimonsaures Kupferoxyd, sondern reine Antimonsäure.

Digitized by Google

nes Gemenge genau wie dieser Niederschlag, woraus man deutlich sieht, dafs weder die Produkte des Erhitzens, noch die Reaktion gegen Kali über die Constitution der Niederschläge zu entscheiden vermögen.

Mit Rücksicht auf die Resultate der zuletzt angeführten Versuche, besonders aber auf das Verhalten der entsprechenden Arsenikverbindungen mufs man es für das wahrscheinlichste halten, dafs die metallischen Sulfantimoniate durch metallische Sauerstoffsalze in Schwefelmetalle und Antimonsäure zerlegt werden.

II. *Analyse des Warwickit.*

Dieſs Mineral kommt vor bei der Stadt Warwick, Grafschaft Orange, Staat New-York, gemeinschaftlich mit Brucit und gelbem Idocras, eingewachsen in einen höchst kristallinischen dolomitischen Kalkstein. Es kristallisirt in rhombischen Prismen ($M:M=93^{0}$ bis 94^{0}) mit Abstumpfungen der Seitenkanten und Abrundungen der Enden. Spaltbar vollkommen parallel der längeren Diagonale; die Spaltflächen vertikal fein gestreift. Farbe graulich braun, ins Schwarze neigend, beim Strich dunkel chocoladenbraun. Glanz höchst metallisch-perlartig. Undurchsichtig, in dünnen Splittern röthlich braun durchscheinend. Spröde. Härte 5,5 bis 6.0. Spec. Gewicht =3,29 (nach neuerer Bestimmung 3,0 bis 3,14). Die Analyse, mit dem Material eines 2 Zoll langen und 0,33 Zoll dicken Kristalls angestellt, gab: Titan 64,71, Eisen 7,14, Yttrium 0,80, Fluor 27,33, Aluminium Spur. (Summa 99,98), wonach die Formel 12 Ti Fl + Fe Fl aufgestellt wurde. (Ch. Upham Shepard in Sill. Journ. Vol. XXXIV p. 313 und Vol. XXXVI p. 85.)

Digitized by Google

III. *Ueber die Volumtheorie; von Herrmann Kopp.*

Wenn eine viele Erscheinungen umfassende Betrachtungsweise anfängt, bearbeitet zu werden, dann vorzüglich ist mit aller Aufmerksamkeit darauf zu sehen, dafs jeder allgemeinere Satz, auf den sie sich stützt, oder der aus ihr hervorgeht, mit möglichster Schärfe bewiesen werde. Erscheint das Fundament eines Lehrgebäudes nicht ganz fest, so mufs man es zu befestigen suchen, bevor man weiter geht. Je mehr man auf ein Fundament weiter gebaut hat, über dessen Festigkeit nicht alle Zweifel gehoben sind, um so schwieriger, um so unangenehmer wird es, die wankenden Stellen aufzudecken. Denen aber liegt es besonders ob, auf die Solidität eines solchen Baues zu achten, die selbst an ihm beschäftigt sind; wenn sie auch nicht gerade an derselben Stelle arbeiten, von der sie glauben, dafs sie einer Befestigung bedarf.

Schröder hat in dem 50. Bande dieser Annalen, S. 553, eine allgemeine Begründung der Volumtheorie, oder der Lehre von dem Aequivalentvolumen bekannt gemacht. Da ich den Begriff des Aequivalentvolums schon früher (diese Annalen Bd. XLVII S. 133) behandelt habe, und Schröder dieser Arbeit erwähnt, so scheint es mir angemessen, Folgendes über sie, ihren Zweck und ihren Zusammenhang mit den jetzt zu behandelnden Fragen vorauszuschicken.

Als ich vor drei Jahren meine Aufmerksamkeit dem specifischen Gewichte zuwandte, war die Kenntnifs der Dichtigkeit von festen und flüssigen Körpern eine im höchsten Grade todte und für die Wissenschaft unfruchtbare. Das specifische Gewicht war ein empirisches Kennzeichen,

Digitized by Google

weiter nichts; es gewann einige Bedeutung, einige Beziehung nur bei Mischungen, wo es sich um die Aenderung der Dichtigkeit, je nach der Aenderung des Mischungsverhältnisses handelte; in Rücksicht hierauf wurden die genauesten noch in einigem inneren Zusammenhange stehenden Versuche angestellt, allein zunächst zum Nutzen für Zinngiefser und Branntweinbrenner, nicht zur Erweiterung der Wissenschaft. — Ein Oxyd ist dichter als das Metall, woraus es entsteht, ein anderes weniger dicht, — ein Metall erleidet Ausdehnung bei seiner Verbindung mit einem andern Körper, ein anderes, mit demselben Körper verbunden, Verdichtung, — Fragen nach der Ursache solcher Veränderungen zu beantworten war wohl eines Versuchs werth; ein solcher Versuch war die Aufstellung von Formeln für die Dichtigkeit einiger Körpergruppen in meiner erwähnten Arbeit, von Formeln, die Schröder mit Recht hypothetische nennt, die aber doch einen Weg jene Fragen zu lösen zeigten; die den ersten Weg darboten, das specifische Gewicht einer Verbindung aus dem ihrer Bestandtheile, des eines Bestandtheils aus dem der Verbindung vorauszubestimmen; die nur die Betrachtung der Dichtigkeit mehrerer Körper aus einem allgemeinen Gesichtspunkte veranlassen sollten, damit sie nach so erweiterter Kenntnifs durch etwas Besseres ersetzt werden könnten.

Die erwähnte Arbeit hat indefs noch mehr gethan: sie hat den Begriff des Atomvolums [1]) hervorgehoben;

1) Ich nannte zuerst den Quotienten aus dem specifischen Gewichte in das Aequivalentgewicht, *specifisches Volum*. Otto führte für den Quotienten aus der Dichtigkeit in das Atomgewicht den Namen *Atomvolum* ein, welchen ich annahm. Schröder nennt dieselbe Gröfse *Aequivalentvolum*. Es kommt im Grunde auf die Benennung nicht viel an, da wir aber doch einmal einen Unterschied zwischen *Atom* und *Aequivalent* machen, so sollte man ihn auch auf *Atomvolum* und *Aequivalentvolum* ausdehnen, und nicht wie Schröder für ersteres letzteres setzen, indem in vielen Fällen das zweifache Atomvolum einer Substanz erst ihr Aequivalentvolum ist.

Digitized by Google

die Uebereinstimmungen, welche Schröder (L, 566) aus seiner Zusammenstellung der Atomvolume der einfachen Körper findet, meist schon ausgesprochen (XLVII, 151); die gleiche Ausdehnung, welche Körper von gleichem Atomvolum bei dem Uebergange in den Gaszustand erleiden, erwähnt (L, 558; XLVII, 137). Sie hat die Abhängigkeit der Isomorphie von der Gleichheit des Atomvolums ausgesprochen. Diesen letztern Gegenstand habe ich später noch weiter bearbeitet, und bin zu Resultaten gekommen, die mit einigen der von Schröder aufgestellten übereinstimmen. Er fand durch Vergleichung der Atomvolume von Verbindungen, dafs isomorphe Körper gleiches Atomvolum haben. Ich hatte dieselbe Wahrheit gefunden, indem ich von der Betrachtung ausging, dafs wie bei chemischen Verbindungen der Begriff der *Masse* durch das *Atomgewicht*, so der des *Volums* durch die *Krystallform* (die regelmäfsige Begränzung des Raums) repräsentirt sey. Ich konnte hieraus sehr einfach die Gleichheit des Atomvolums isomorpher Körper, die Verschiedenheit des Atomvolums bei Körpern von demselben Krystallsystem, aber etwas verschiedener Form, auch die Aenderung der Form durch Aenderung der Dichtigkeit, mithin des Atomvolums, bei demselben Körper (mittelst Temperaturerhöhung) folgern, ja die Winkeländerung durch Erwärmung aus der Dichtigkeitsänderung berechnen. Die weitern Untersuchungen, die mit diesen Resultaten in Verbindung stehen (welche vor dem Erscheinen der Schröder'schen Abhandlung veröffentlicht waren) sind in dem XXXVI. Bande, Heft 1, von Liebig's und Wöhler's Annalen enthalten, und ich verweise, was das Nähere anlangt, dahin,

Gehen wir jetzt zu Schröder's Arbeit über. Ich halte die Begründung seiner Ansicht, dafs das Atomvolum einer Verbindung die Summe der in einfachen Verhältnissen veränderten Atomvolume ihrer Bestandtheile sei, für einen der wichtigsten Gegenstände der jetzigen

Arbeiten; wenn sie zur Evidenz gebracht ist, für eine der wichtigsten Entdeckungen in der Chemie. Wenn nun einige Bedingungen noch aufgefunden werden müssen, um uns in den Stand zu setzen, für die Verbindungen die Formeln über ihre Zusammensetzung nach Atomvolumen mit Zuverlässigkeit aufzufinden, um uns zu zeigen, mit in welchem Grade verändertem Atomvolum ein Bestandtheil in eine Verbindung eingeht, so kann es wohl nur von Interesse für die Sache seyn, wenn auf diese fehlenden Bedingungen aufmerksam gemacht wird, es kann eine Kritik der ersten Idee über die Zusammensetzung der Verbindungen nach Atomvolumen ihr nichts von ihrer eigenthümlichen Wichtigkeit nehmen.

Aufgestellte Formeln für die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen sind dann als die richtigen erwiesen, wenn ihre Ergebnisse mit denen der zuverlässigsten Beobachtungen übereinstimmen, und wenn aufser diesen Formeln keine andern mit derselben Wahrscheinlichkeit sich für dieselbe Beobachtung aufstellen lassen.

Die von Schröder gegebenen Formeln entsprechen meist der ersteren Forderung, allein der letzteren entsprechen sie im Allgemeinen *nicht*.

Man kenne das specifische Gewicht D, das Atomvolum $\mathfrak{V}$ einer Verbindung, man kenne die specifischen Gewichte, die Atomvolume ihrer Bestandtheile; seyen die letzteren V, V_{I}, oder V, V_{I}, V_{II}, je nachdem die Verbindung eine binäre ist, oder man Ursache hat, mehr als zwei Bestandtheile in ihr als gleich nähere anzusehen. Sei das specifische Gewicht, nach der Archimedischen Formel hypothetisch berechnet $= d$. Man kann nun das Verhältnifs von d zu D so ansehen, als ob die *ganze* Verbindung eine Volumsveränderung erleide. Diefs ist die ältere Ansicht. Schröder faſst die Sache anders auf. Er sagt: Wenn D anders ist als d, so ändert nicht die Verbindung als solche ihr Volum, sondern jeder Bestandtheil kann sein Volum ändern, jedes Atomvolum kann

geändert werden, und die Summe der so geänderten Atomvolume der Bestandtheile giebt das Atomvolum der Verbindung. Je nachdem man also nähere Bestandtheile in diese anzunehmen hat, ist

$$Vx + V_1 x_1 \cdots = \mathfrak{V},$$

wo x, $x_1 \cdots$ die Verhältnisse bedeuten, in welchen sich die Atomvolume der Bestandtheile ändern.

Nach der ältern Ansicht suchte man Einen Volumsveränderungscoëfficienten, nach der neueren mehrere, so viele als nähere Bestandtheile in der Verbindung sind. Sämmtlich sind sie unbekannt; der eine Veränderungscoëfficient *kann* $=1$ seyn, ist es oft nach Schröder, allein wenn auch in häufigen, doch immer nur in speciellen Fällen.

Man hat also nach der Schröder'schen Ansicht, die höchstwahrscheinlich viel Wahrheit in sich schliefst, *mindestens zwei* unbekannte Gröfsen aufzufinden, allein man hat nur Eine Bedingungsgleichung. Also ist die Aufgabe unbestimmt. Nach Schröder ist zwar x oder x_1, wenn es nicht $= 1$ ist, $= \frac{3}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4} \cdots$, einfache Verhältnifszahlen. Aber giebt es eine Gränze dafür? Schröder hat noch $\frac{5}{6}$, $\frac{6}{5}$, $\frac{8}{5}$, ja $\frac{8}{9}$. Und diese Annahme macht die unbestimmte Aufgabe noch nicht zur bestimmten. — Schröder stellte durch Tatonniren viele Formeln dar, die zwar den angeführten Beobachtungen entsprechen, von denen aber in keiner Weise bewiesen ist, dafs sie die einzig möglichen richtigen sind.

Ich sagte eben, dafs nach Schröder die Veränderungszahl für jeden Bestandtheil unbekannt ist, das Atomvolum jedes Bestandtheils eine Veränderung bei Bildung der Verbindung erleiden kann. So ist z. B. nach ihm in der durchsichtigen glasigen arsenigen Säure das Atomvolum des Arsens $\frac{3}{2}$ von dem im isolirten Zustande, das des Sauerstoffs $\frac{2}{3}$ von dem des hypothetisch angenommenen, in der Titansäure und dem Molybdänoxyd ebenso das des Metalls $\frac{3}{2}$, das des Sauerstoffs $\frac{1}{2}$, im Re-

algar das des Schwefels $\frac{3}{4}$, das des Arsens $\frac{3}{2}$; im Chlorschwefel das des Chlors $\frac{3}{2}$, das des Schwefels $\frac{3}{4}$ von dem im isolirten Zustand. Also sind beide Veränderungszahlen veränderlich, *unbekannt*; die Aufgabe ist unbestimmt. Die von Schröder aufgestellten Formeln können also nur als mögliche, nicht als die richtigen gelten. Die Analogie, auf die sich Schröder oft gestützt zu haben scheint, reicht bei weitem nicht aus.

Es ist leicht zu sehen, zu welcher Ungewifsheit die Unbestimmtheit der Aufgabe führt.

Schröder hat die wichtige Entdeckung gemacht, dafs bei vielen Oxyden von der Form MO das Atomvolum des Metalls von dem des Oxyds abgezogen gleichen Rest läfst; so bei Kupfer-, Zink-, Kadmium-, Bleioxyd. Dieser Rest ist (die Atomvolume aus den Atomgewichten, Sauerstoff =100 abgeleitet) =33,8.

Gehen wir nun zu den Oxyden von der Form MO^2. Nach Schröder ist in diesen Ein Atom Sauerstoff mit dem $\frac{1}{2}$fachen Volum enthalten, wie in der vorhergehenden Gruppe; nämlich zwei Atome Sauerstoff nehmen nach ihm den Raum ein =33,8.

Demgemäfs giebt er für folgende Beobachtungen folgende Formeln:

Atomvolum d. Zinnoxyds	=134,5	nach Neumann
1 Atomvolum Zinn	=100,8	
$2\times\frac{1}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	= 33,8	
1 Atomvolum Zinnoxyd	=134,6	

Atomvol. d. antimon. Säure	=154,2	nach Boullay
1 Atomvolum Antimon	=120,4	
$2\times\frac{1}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	= 33,8	
1 Atomvol. antimon. Säure	=154,2	

Atomvolum d. Titansäure	=120,5	nach Klaproth
$\frac{3}{2}$ Atomvolum Titan	= 85,9	
$2\times\frac{1}{2}$ Atomvol. Sauerstoff	= 33,8	
1 Atomvolum Titansäure	=119,7	

Digitized by Google

Atomvol. d. Molybdänoxyds	= 140,9 nach Bucholz
$\frac{3}{2}$ Atomvolum Molybdän	= 104,4
$2 \times \frac{1}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	= 33,8
1 Atomvol. Molybdänoxyd	= 138,2

Schröder setzt noch hinzu, das Atomvolum des Titans, durch die Ausdehnung auf das $\frac{3}{2}$fache, wie es im isolirten Zustande ist, habe sich dem des Zinns genähert, daher die Isomorphie zwischen Titansäure und Zinnoxyd.

Ist diefs die einzige mögliche Zusammensetzung nach Volumen für diese Oxyde?

Keineswegs. Zieht man von den Atomvolumen vieler Metalloxyde MO das Atomvolum von M ab, so bleibt der Rest 33,8. Was ist natürlicher, als dafs man, von dem Atomvolum eines Metalloxyds MO^2 das Atomvolum von M abgezogen, den Rest $2 \times 33{,}8 = 67{,}6$ erwartet? Und diese Erwartung bestätigt sich; die ihr gemäfs geführte Rechnung giebt so genau stimmende Resultate, wie die vorhergehenden Formeln Schröder's. Nach der neuen Betrachtung ist in den Oxyden MO^2 jedes Atom Sauerstoff mit dem Volum 33,8 enthalten, wie in Oxyden MO. Sie giebt folgende Formeln:

1 Atomvolum Titan	= 57,3
2 Atomvolume Sauerstoff	= 67,6
1 Atomvolum Titansäure	= 124,9

1 Atomvolum Molybdän	= 69,6
2 Atomvolume Sauerstoff	= 67,6
1 Atomvolum Molybdänoxyd	= 137,2

$\frac{2}{3}$ Atomvolum Zinn	= 67,2
2 Atomvolume Sauerstoff	= 67,6
1 Atomvolum Sauerstoff	= 134,8

$\frac{2}{3}$ Atomvolum Antimon	= 80,3
2 Atomvolume Sauerstoff	= 67,6
1 Atomvolum antimonige Säure	= 147,9

Die Rechnung für antimonige Säure weicht etwas von der Bestimmung nach Boullay (154,2) ab. Allein Karsten's Bestimmung des specifischen Gewichts einer von Rose dargestellten antimonigen Säure giebt das Atomvolum 150,3, näher mit der letzten Formel, als mit der frühern Schröder's stimmend.

Zu allen Rechnungen habe ich die von Schröder selbst gegebenen Atomvolume der Bestandtheile gebraucht.

Ich meine nun: mit demselben Rechte kann man sagen: die Oxyde MO^2 sind nach Atomvolumen zusammengesetzt $M_x O^2_2$ (wo x unter den angeführten Fällen in zweien, bei Titansäure und Molybdänoxyd $=1$ ist), als Schröder sagt: sie sind zusammengesetzt $M_x O^2_1$ (wo x auch in zwei Fällen, bei Zinnoxyd und antimoniger Säure $=1$ wird).

Die erstere Zusammensetzung ist vielleicht noch wahrscheinlicher: sie nähert das Atomvolum in der Verbindung des Zinns noch mehr dem des Titans, als die zweite; sie schliefst die Oxyde MO^2 sehr einfach denen MO an, sie correspondirt mit Schröder's Entdeckung, dafs in mehreren Oxyden M^2O^3 das Atomvolum M^2 von dem Atomvolum der Verbindung abgezogen, ein gleicher Rest $=3\times33{,}8$ bleibt, wonach diese Oxyde zusammengesetzt sind $M^2_x O^3_3$, — sie ist vielleicht wahrscheinlicher, als die von Schröder aufgestellte, *aber keine ist gewifs*, und doch sind beide himmelweit unterschieden.

Solche Fälle lassen sich noch viele aufzählen, wo mehrere ganz verschiedene Formeln mit demselben Rechte aufgestellt werden können. Nur noch einige wenige Beispiele will ich berühren.

Die Manganoxydulsalze sind isomorph mit den Kupferoxydsalzen. Für das Kupferoxyd ist nach Schröder:

1 Atomvolum Kupfer	=44,5
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Kupferoxyd	=78,3

Schröder giebt nun für das Manganoxydul die Formel $Mn\,O_{\frac{3}{2}}$:

1 Atomvolum Mangan	=43,2
$\frac{3}{2}$ Atomvolum Sauerstoff	=50,7
1 Atomvolum Manganoxydul	=93,9

Diese beiden Oxyde würden also correspondiren durch Gleichheit des Atomvolums der Metalle noch in den Oxyden.

Die Salze von Manganoxydul sind aber auch mit denen von Zinkoxyd isomorph.

Das Zinkoxyd hat die Zusammensetzung nach Schröder:

1 Atomvolum Zink	=58,8
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Zinkoxyd	=92,6

Das Atomvolum des Zinkoxyds kommt also dem des isomorphen Manganoxyduls sehr nahe. Warum soll nicht für letzteres die Formel richtiger seyn: $Mn_{\frac{4}{3}}\,O^2$. Es wäre danach:

$\frac{4}{3}$ Atomvolum Mangan	=57,6
1 Atomvolum Sauerstoff	=33,8
1 Atomvolum Manganoxyd	=91,4

Es correspondirt so mit dem Zinkoxyd durch Gleichheit des Atomvolums im Ganzen wie in den Theilen.

Beide Formeln für die Zusammensetzung des Atomvolums des Manganoxyduls *können* richtig seyn, noch andere *können* richtig seyn; aber die wahre herauszufinden bietet Schröder's Theorie bis jetzt noch keinen Anhaltspunkt.

So ist es noch mit vielen Verbindungen. Der Schwefelkohlenstoff hat nach Berzelius und Marcet ein specifisches Gewicht =1,272 bei mittlerer Temperatur. Sein Atomvolum ist also da =376,4. Schröder giebt ihm die Formel $C_8\,S^2{}_2$. Er nimmt an, das Atomvolum des

Kohlenstoffs im Schwefelkoklenstoff sei aus dem des Diamants abzuleiten. Es sei achtmal so grofs, als das des Diamants im isolirten Zustand. Seine Formel giebt;

8 Atomvolume Kohlenstoff (Diamant)	=173,6
2 Atomvolume Schwefel	=203,2
1 Atomvolum Schwefelkohlenstoff	376,8

Ich sehe nicht ein, warum gerade nur der Kohlenstoff sein Atomvolum verändern soll, nicht auch der Schwefel; warum der Kohlenstoff als Diamant im Schwefelkohlenstoff seyn soll, nicht als Graphit; warum die Formel $C_2 S^2_3$ nicht auch richtig seyn kann, nach der man hat:

2 Atomvolume Kohlenstoff (Graphit)	= 71,2
3 Atomvolume Schwefel	=304,8
1 Atomvolum Schwefelkohlenstoff	=376,0

Geben wir aber zu, dafs Schröders Annahme mit dem Diamant richtig sei. Angenommen, dafs das von Berzelius und Marcet bestimmte specifische Gewicht für 17° C. gültig sei, folgt aus den Versuchen von Gay-Lussac über die Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs sein specifisches Gewicht bei 0° =1,296, sein Atomvolum bei dieser Temperatur =369,4.

Warum soll da nicht auch folgende sehr einfache Formel wahr seyn können, $C_3 S^2_3$? (Das Atomvolum der Bestandtheile ändert sich durch die Temperaturerniedrigung relativ kaum merklich).

3 Atomvolume Kohlenstoff (Diamant)	= 65,1
3 Atomvolume Schwefel	=304,8
1 Atomvolum Schwefelkohlenstoff	=369,9

So lassen sich noch viele Formeln geben, unter welchen die einzig mögliche wahre herauszufinden die Schröder'sche Theorie nicht hinreicht.

Aus Thomson's Beobachtung der Dichtigkeit des flüssigen Chlorschwefels (1,628) folgt sein Atomvolum

Digitized by Google

259,5. Aus Dumas Beobachtung (1,687) folgt es = 250,4. Schröder, das erstere beachtend, giebt die Formel $S_{\frac{3}{2}} C l_{\frac{2}{3}}$:

$\frac{3}{2}$ Atomvolum Schwefel	= 152,4
$\frac{2}{3}$ Atomvolum Chlor	= 110,9
1 Atomvolum Chlorschwefel	= 263,3

Wenn solche Abweichung innerhalb der Fehlergränze liegt, ist folgende Formel noch einfacher: SCl

1 Atomvolum Schwefel	= 101,6
1 Atomvolum Chlor	= 166,4
1 Atomvol. Schwefelkohlenst.	= 268,0

und wenn dies nicht der Fall ist, so pafst, namentlich auf Dumas Beobachtung, noch besser die Formel $S_{\frac{5}{4}} Cl_{\frac{3}{4}}$:

$\frac{5}{4}$ Atomvolume Schwefel	= 127,0
$\frac{3}{4}$ Atomvolume Chlor	= 124,8
1 Atomvolum Schwefelkohlenstoff	= 251,8

In der Verbindung erfüllten dann beide Bestandtheile nahe gleichviel Raum. Man könnte noch anführen, dafs diese Regelmäfsigkeit nicht selten statt zu haben scheint.

Unzählig viele Formeln kann man so aufstellen, allein sie führen zu nichts, als zum Beweise, dafs die Schröder'sche Theorie noch nicht genug in sich enthält, um schon als begründet bestehen zu können, dafs unerläfsliche Bedingungen noch unbekannt aber nothwendig sind, um sie zur Evidenz zu bringen, um sie der Anwendung fähig zu machen, wie sie Schröder zu früh versucht hat.

Was hier von Verbindungen aus zwei näheren Bestandtheilen weiter ausgeführt wurde, gilt in noch viel höherem Grade von denen aus drei näheren. Die Unsicherheit ist bei diesen noch viel gröfser. Es ist des-

Digitized by Google

halb auch ganz unnöthig, Schröder's Formeln für diese hiernach näher zu betrachten. Es ist eben so unnöthig, einige seiner Formeln in der Art näher zu beleuchten, ob man z. B. die Schwefelblausäure als aus Blausäure und Schwefel, oder nicht vielmehr als aus Schwefligan und Wasserstoff constituirt denken mufs, u. s. w.

Man könnte noch einen andern Mafsstab an die Schröder'schen Formeln anlegen, allein er kann trügen. Ich will seiner daher nur in Einem Beispiele kurz erwähnen. Ich habe (in dem oben citirten Aufsatze in Liebig's und Wöhler's Annalen) gezeigt, dafs mit höchster Wahrscheinlichkeit wenigstens viele Silberverbindungen mit den entsprechenden Natriumverbindungen gleiches Atomvolum theilen. Diese Uebereinstimmung, welche aus der Isomorphie dieser Verbindungen vorauszusehen war, ist durch die zuverlässigsten Versuche über die Chloride, die schwefel-, salpeter- und kohlensauren Salze dargethan. Man sollte nun glauben, die Resultate der Rechnung nach Schröder's Formeln, welche die kleinen Beobachtungsfehler verschwinden machen soll, würden noch gröfsere Uebereinstimmung geben. Aber nein, im Gegentheil, die Uebereinstimmung tritt nach diesen Formeln weit weniger hervor.

Man kennt also noch nicht die wahre Zusammensetzung nach Volumen. Dafs sie die Schröder'schen Formeln geben, ist durch nichts bewiesen; die Folgerungen aus diesen Folgerungen eben so wenig.

Dies thut indefs der Wichtigkeit der von Schröder entdeckten häufigen Constanz des Restes, der durch Abziehen des Atomvolums eines analogen Bestandtheils von dem einer analogen Verbindung entsteht, keinen Eintrag. Diese bleibt als höchst merkwürdig stehen, und wird wohl den Schlüssel zu weitern Forschungen abgeben. — Diese Forschungen müssen jetzt dahin gehen, die unbekannten Umstände zu entdecken, welche die fehlenden Bedingungsgleichungen liefern, ohne welche die obige

Digitized by Google

Gleichung eine unbestimmte bleibt. Die so bedingenden Umstände müssen mit der Anzahl der nähern Bestandtheile in einer Verbindung zunehmen. — Erst wenn diese entdeckt sind, dann erst kann man die Formeln für die Zusammensetzung der Körper nach Atomvolumen aufstellen; jetzt ist es noch im Allgemeinen ein eben so vergebliches Bemühen, als wenn man die Constitution einer organischen Säure mit grofsem Atomgewicht bestimmen wollte, von welcher man nur das Atomgewicht, nicht auch die procentische Zusammensetzung kennt.

Eine fortgesetzte Betrachtung des Atomvolums wird sicher der Chemie vom gröfsten Nutzen seyn. Ich will hier noch einiges über das, auf was sich diese Arbeiten zunächst stützen, erwähnen, nämlich über die Angaben für das specifische Gewicht, über ihre Glaubwürdigkeit, Genauigkeit und Anwendung.

Bei diesen Arbeiten ist es unumgänglich nöthig, die schon vorhandenen Dichtigkeitsbestimmungen zu benutzen, man kann nicht hier nur auf eigene Beobachtungen gehen. Allein die Auswahl der Angaben, auf welche man eine Betrachtungsweise stützt, welche oft für denselben Körper so verschieden sind, mufs mit Sorgfalt geschehen, Ich habe in meinen Arbeiten fast stets *alle* Angaben, die mir bekannt waren und von einiger Glaubwürdigkeit schienen, aufgeführt. Schröder hat sich stets nur an Eine gehalten. Wer diefs letztere thun will, der mufs indefs stets nur diejenige Angabe aufführen, deren Richtigkeit ihm aus andern Gründen, als aus der Uebereinstimmung mit einer Formel gefolgert werden, die selbst erst durch die Uebereinstimmung mit der Angabe Wahrscheinlichkeit erhält. Schröder hat diesen letzten Punkt nicht genug beachtet. Sind gleich viele von den Angaben, auf welche er sich stützt, unbestreitbar die glaubwürdigsten, so hat er doch auch viele andere benutzt, und sie dadurch, dafs er sie mit den Ergebnissen seiner Theorie in Uebereinstimmung fand, gewissermafsen be-

Digitized by Google

stätigt, welche an und für sich zweifelhaft, oder geradezu falsch auch einen Zweifel auf die Unfehlbarkeit seiner Theorie werfen müssen.

Wenige von denen, welche sich mit der Bestimmung des specifischen Gewichts abgegeben haben, können auf einen solchen Grad von Genauigkeit Anspruch machen, als Karsten, sowohl was die Genauigkeit der Dichtigkeitsbestimmung selbst, als was die Bürgschaften betrifft, welche er für die Reinheit der untersuchten Substanzen giebt. Bei den Körpern, deren specifisches Gewicht er bestimmt hat, müssen seine Angaben hauptsächlich die Basis der Untersuchung, den Prüfstein einer Theorie abgeben, und sie hätten von Schröder mehr beachtet werden sollen, als dieſs geschehen ist. — Ich will ein Beispiel geben, wie man durch willkührliche Auswahl von Beobachtungen Regelmäfsigkeiten construiren kann. Es ist von Wichtigkeit, zu wissen, ob Kalkerde oder Bittererde gleiches Atomvolum haben. Ich sprach früher aus, diese Gleichheit bestehe *nicht*; Schröder hingegen führt namentlich auf, sie bestehe, und führt die vollkommene Uebereinstimmung der Bittererde mit der Kalkerde, Gleichheit des Atomvolums der Verbindung wie der Bestandtheile untereinander, in Beziehung auf die Isomorphie schön durch. — Man hat über die Dichtigkeit von Kalkerde und Bitterde mehrere Angaben; ich will die erwähnen, welche von Einem Beobachter über beide Körper herrühren. Kirwan gab im vorigen Jahrhundert das specifische Gewicht der Bittererde, wie das der Kalkerde zu 2,3 an. Karsten fand mit den Hülfsmitteln der neuern Wissenschaft das specifische Gewicht der beiden Substanzen auch nahe gleich; das der Kalkerde =3,160, das der Bittererde =3,200. Als gemeinsames Resultat, da die Ursache der Differenzen wohl nur in der Verschiedenheit der Methode der Dichtigkeitsbestimmung liegt, geht aus diesen Versuchen nur hervor, dafs Kalkerde und Bittererde nahe gleiches specifisches

Ge-

Digitized by Google

Gewicht, mithin *nicht* gleiches Atomvolum haben; aber in keiner Weise darf man, wie dies Schröder that, für die Kalkerde die Bestimmung Karsten's, für die Bittererde die Kirwan's nehmen, und so eine Gleichheit des Atomvolums für beide Substanzen erzwingen.

Die Uebereinstimmung der Schröder'schen Formeln mit den Resultaten der von ihm citirten Versuche ist sehr grofs; die Unsicherheitsgränze der Beobachtungen scheint mir gröfser zu seyn, als die Gränze, innerhalb welcher seine Formeln von den von ihm angeführten Beobachtungen abweichen; aber die Uebereinstimmung ist in manchen Fällen etwas gewaltsam herbeigezogen durch die Annahme von Volumsveränderungen im Verhältnifs $\frac{6}{5}$, $\frac{8}{5}$, $\frac{8}{9}$ . . ., oder dafs sich 3 Volume zu $\frac{8}{5}$ verdichten sollen. Schröder sieht als noch eine Quelle von Differenzen zwischen Formel und Erfahrung den Umstand an, dafs jeder Körper in isomeren Modificationen existiren könne, von verschiedenem specifischem Gewicht, und dafs die meisten Dichtigkeitsbestimmungen mit Mengungen aus solchen Modificationen angestellt worden seyen. Ich weifs nicht, ob diese Annahme zulässig sei; gewifs scheint mir indefs, dafs sie für alle fehlerhaften Dichtigkeitsbestimmungen mit unreinen Präparaten rationelle Formeln geben wird, und die Chemie mit einer Fluth imaginärer isomerer Modificationen überschwemmen kann. Wenn man bedenkt, dafs um ein chemisches Präparat darzustellen, meist sich fast jeder derselben Methode bedient, so erscheint es doch wahrscheinlicher, die Ursache der Abweichungen der einzelnen Angaben über das specifische Gewicht eines und desselben Körpers nicht einem mehr oder minder statthabenden Vorherrschen Einer Modification, sondern, die Präparate wirklich rein vorausgesetzt, den verschiedenen Methoden das specifische Gewicht zu bestimmen und besonders der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, in dem der zu untersuchende Körper sich befindet, zuzuschreiben. Schröder

Digitized by Google

hat für die verschiedenen hypothetischen Modificationen desselben Körpers verschiedene Formeln aufgestellt, die Verschiedenheit erklärt. Je wichtiger dies ist, um so genauer mufs die Begründung seyn. Schröder hat mitunter Beobachtungsdifferenzen, welche meiner Meinung nach in dem eben Angeführten ihre Erklärung finden, durch Verschiedenheit der Constitution, verschiedener Formeln erklärt. Wenn man für einen grofsen Krystall eines Körpers die Dichtigkeit bestimmt, dann ihn in kleine Fragmente verwandelt und die Operation wiederholt, so bekommt man meist eine Differenz, die mitunter die Aufstellung einer neuen Formel veranlassen könnte. Das hat wohl jeder bemerkt, der sich mit Dichtigkeitsbestimmungen abgab; wenn es nöthig wäre, es mit bestimmten Beobachtungen zu belegen, so genügte es, an Beudant's Versuche zu erinnern. Hier kann doch gewifs nicht von Isomerie die Rede seyn. — Es wäre zu wünschen, Schröder hätte die Fälle, wo Isomerie so sehr wahrscheinlich ist, bei Kalkspath und Arragonit, Eisenspath und Junkerit etc. beachtet. In dem von ihm Aufgeführten ist meist die Isomerie ganz problematisch nur auf die Differenzen der beobachteten Dichtigkeiten hin gemuthmafst. Das fast einzige stichhaltige Beispiel unter ihnen ist die arsenige Säure, in ihren Modificationen als glasig durchsichtige und als undurchsichtig gewordene. Wir wollen es näher beleuchten. Auf Guibourt's Versuche hin, der die Dichtigkeit der ersteren = 3,7385, die der letztern = 3,695 angiebt, stellt Schröder für die erstere die Formel $As^2{}_3 O^3{}_2$, für die letztere die $As^2{}_3 O^3{}_3$ auf. Die Dichtigkeitsbestimmungen von Guibourt sind aber nicht die einzigen. Royer und Dumas fanden das spec. Gewicht der glasigen durchsichtigen Säure = 3,698, Karsten = 3,7026 Die Formel $As^2{}_3 O^3{}_3$, die nach Guibourt der undurchsichtigen Säure zugehört, steht nach Karsten und Royer und Dumas der durchsichtigen zu. — Solche Umstände sind wohl zu beachten; bei der

Digitized by Google

Aufstellung einer Theorie darf nie nur das genau Passende publicirt, auch die Abweichungen müssen erwähnt werden, wenn sie auf solchen Autoritäten beruhen, wie die eben mitgetheilten.

Schröder hat oft mit Willkühr die Angaben ausgewählt, mit welchen er seine Formeln vergleicht. Die ältern Beobachtungen sind nicht ohne Grund durch neuere, bessere ersetzt worden, und eine erste Prüfung einer Theorie muſs sich an diesen hauptsächlich bewähren. Schröder hat viel auf ältere Angaben gebaut, welchen andere Physiker schon lange kein groſses Zutrauen schenken. So z. B. haben Einige schon früher die Angaben Herapath's nur mit Vorsicht zu gebrauchen gerathen, weil dieser Physiker mit seinen angegebenen specifischen Gewichten ein allgemeines Naturgesetz beweisen wollte. Nicht deshalb gerade möchte ich seine Angaben verwerfen, allein viele davon weichen wirklich bedeutend ab, von denen anderer zuverlässiger Beobachter.

Schröder's Annahme, die Abweichungen der Beobachtungen untereinander durch das Vorhandenseyn von Isomerie erklären zu wollen, scheint mir mindestens zu früh, jedenfalls jetzt noch nicht von Nutzen für die neue Theorie. Schröder hat die Formeln für die verschiedenen isomeren Modificationen desselben Körpers angegeben, allein er hat, wie schon oben erwähnt, die Fälle ausgelassen, welche am ersten zu der Annahme berechtigen, auch andere Fälle nicht berührt, die noch einigermaſsen wenigstens die Möglichkeit von Isomerie anzeigen konnten. Das specifische Gewicht vom Chlorsilber und Chlorblei nimmt durch Schmelzen ab, nicht zu, wie man wohl erwarten könnte. Es ist zu bedauern, daſs gerade für diese Körper Schröder Beobachtungen für wahr angenommen hat, welche diese Verschiedenheiten gar nicht berücksichtigen und von den besseren (Boullay's und Karsten's) auſserordentlich abwichen. Miſst man Karsten's Versuchen Glauben bei,

und auch Schröder's Formeln, so hat man gleich für jeden dieser drei isomere Modificationen. Man bedenke, wenn aus jeder halb glaubwürdigen Dichtigkeitsbestimmung, auf welche man irgend eine damit stimmende Formel basiren kann, eine besondere Modification folgen soll, wie die Chemie mit einem Zauberschlage zu einer unübersehbaren Menge isomerer Modificationen gelangen würde. Das specifische Gewicht der Wolframsäure ist nach Herapath = 5,274, nach Berzelius = 6,120, nach Karsten = 7,140; gleich hat man wieder drei Modificationen. Aber die Beispiele hiefür liegen zu nahe, als dafs noch mehrere aufzuführen wären. — Die Muthmafsungen Schröder's über isomorphe Modificationen der Chlormetalle, vieler schwefelsauren Salze, vieler Oxyde sind noch weit unbegründeter.

Solche Modificationen *können* statthaben. Aber bei dem Entstehen einer Betrachtungsweise ist es nicht gut, gleich alle irgend möglich muthmafslichen Nebenumstände in Rechnung ziehen zu wollen; man kann dann Alles, auch das Fehlerhafteste unter Formeln bringen, allein die Sicherheit der Betrachtung, die Wahrscheinlichkeit der Theorie leidet unter so vielen Annahmen. — Um den wahren Ort des Monds für jede gegebene Zeit zu bestimmen, berücksichtigt man heutzutage 28 Gleichungen. Hätte man bei Anfange der Betrachtung der Mondsbahn unter diesen nur alle die, welche man damals vielleicht muthmafsen konnte, angewandt, man würde nicht so schnell die Beschaffenheit aller bedingenden Umstände erkannt haben; falsche Beobachtungen hätten sich leichter, durch Einen dieser Umstände scheinbar erklärt, als wahr angesehen eingeschlichen. Indem man aber zuerst nur von wenigen, in der Hauptsache genügenden, Gleichungen ausging, gelangte man dann nach und nach zur Kenntnifs der minder einflufsreichen Umstände, erkannte man dann nicht allein ihr Daseyn, sondern auch ihre Gesetze.

Die Theorie über die Zusammenstellung der Ver-

Digitized by Google

bindungen nach Atomvolumen mufs erst schärfer begründet werden; die Bedingungen, von denen ich eben sprach, müssen erst noch aufgefunden werden, dann kann man allgemeine Schlüsse ziehen, dann kann man daran gehen, kleine Abweichungen zuverlässiger Erfahrung von der Theorie erklären zu wollen. Aber nicht darf man von Anfang an als Ursache der Abweichung die Mengung hypothetischer isomerer Modificationen angeben, nicht zum Theil wahrscheinlich, zum Theil gewifs unrichtige Versuche mit Ergebnissen der neuen Theorie belegen. — Was jene Abweichung, was die Genauigkeit der Erfahrung angeht, gründet sich jetzt alles auf Autorität; in vielen Fällen würden die Gränzen der wünschenswerthen Uebereinstimmung mit einer Theorie sich weiter, in vielen sich enger ziehen, wenn die Beobachter nicht sowohl die Mittel aus ihren Versuchen, als alle gefundenen Werthe angeben wollten, nicht das Mittel aus zwei Beobachtungen, mit verschiedenen Parthieen derselben Substanz, bis auf drei und mehr Decimalen bekannt machen wollten, wenn gleich diese beiden schon in der ersten von einander abweichen; wenn die Sammler von Beobachtungen nicht bei Zusammenstellung von Angaben, welche zum Theil mehr, zum Theil weniger Decimalen haben, diesen letztern Nullen hinzufügen würden, um Symmetrie im Druck hervorzubringen (wie noch oft geschieht); wenn überhaupt die Zahl der Ziffern zugleich der Mafsstab der Genauigkeit, nach der innigsten Ueberzeugung des Beobachters, wäre.

IV. *Ueber die Abhängigkeit der Krystallform vom Atomvolum, und über die Aenderung derselben durch Erwärmung;*

von Herrmann Kopp.

Ich habe an einem andern Orte (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXVI p. 1 ff.) das Gesetz über die Dichtigkeit isomorpher Körper bekannt gemacht, dafs sich nämlich bei diesen die specifischen Gewichte wie die Atomgewichte verhalten, dafs isomorphe Körper gleiches Atomvolum haben. Ich habe da schon bemerkt, dafs diefs Gesetz in aller Strenge nur gilt für vollkommen isomorphe Substanzen; die meisten Gruppen sogenannter isomorpher Körper schliefsen eigentlich nur homöomorphe ein, bei diesen sind die Atomvolume sich um so näher gleich, je mehr sich die Homöomorphie der Isomorphie nähert.

Die sich so ergebende Abhängigkeit der Krystallgestalt von dem Atomvolum habe ich an dem angeführten Orte zwar schon besprochen, vorliegende Zeilen sollen indefs dieselbe noch specieller betrachten, namentlich was die Aenderung der Krystallform durch Aenderung des Atomvolums anlangt, insofern die letztere durch Aenderung der Dichtigkeit hervorgebracht wird.

Nur für wenige Klassen isomorpher Körper stehen in Bezug auf den letztern Gegenstand Beobachtungen zu Gebote, aber sie reichen vollkommen hin, um die ausgesprochene Abhängigkeit deutlich zu beweisen.

Witherit, Strontianit, kohlensaures Blei, Arragonit kommen in Krystallen vor, welche sämmtlich in dasselbe System gehören, und überdiefs sich nahe gleich sind, so dafs man diese vier Körper als isomorph betrachtet. Su-

Digitized by Google

chen wir zuerst das Atomvolum aus den beobachteten Dichtigkeiten:

	Dichtigkeit.	Atomgew.	Atomvolum.
$\dot{Ba}\ddot{C}$	4,302 Karsten 4,301 Mohs	1233,3	286,68 286,75
$\dot{Sr}\ddot{C}$	3,605 Mohs 3,625 Karsten	923,73	256,24 254,82
$\dot{Pb}\ddot{C}$	6,465 Mohs 6,428 Karsten	1670,9	258,46 259,94
$\dot{Ca}\ddot{C}$	2,931 Mohs 2,995 Karsten	632,46	215,78 211,17

Wir wollen das Mittel aus den angeführten (beobachteten) Atomvolumen für jeden Körper als das wahrscheinlichste annehmen. Vergleichen wir die sich so ergebenden Atomvolume mit den Axenverhältnissen (was die krystallographischen Bezeichnungen anlangt, folge ich Naumann):

		Atomvolum.
$\dot{Ba}\ddot{C}$	$a:b:c = 0{,}7413:1:0{,}5950$	286,72
$\dot{Sr}\ddot{C}$	$0{,}7237:1:0{,}6096$	255,53
$\dot{Pb}\ddot{C}$	$0{,}7236:1:0{,}6100$	259,50
$\dot{Ca}\ddot{C}$	$0{,}7205:1:0{,}6215$	213,48

oder die Neigungen ∞P und $\breve{P}\infty$

			Atomvolum.
$\dot{Ba}\ddot{C}$	$\infty P = 118^\circ 30'$	$\breve{P}\infty =$	286,72
$\dot{Sr}\ddot{C}$	$117^\circ 16'$	$108^\circ 12'$	255,53
$\dot{Pb}\ddot{C}$	$117^\circ 14'$	$108^\circ 13'$	259,50
$\dot{Ca}\ddot{C}$	$116^\circ 16'$	$108^\circ 27'$	213,48

Hieraus ergiebt sich zuerst, dafs kohlensaurer Strontian und kohlensaures Blei wirklich Isomorphie untereinander zeigen; in Uebereinstimmung damit steht auch beiden Körpern ein gleiches Atomvolum zu, wie denn die Differenz unter den beobachteten Atomvolumen als

Digitized by Google

unerheblich betrachtet werden kann. Die beiden andern Mineralien zeigen mit den erwähnten und unter einander nur Homöomorphie, und ihre Atomvolume stimmen auch weder unter sich, noch mit denen von $\dot{S}r\ddot{C}$ und $\dot{P}b\ddot{C}$ überein.

Allein es ergiebt sich auch, dafs mit dem Zunehmen des Atomvolums bei dieser Gruppe auch ein Zunehmen der Axe *a*, ein Abnehmen der Axe *c* verbunden ist, oder mit andern Worten, dafs, wenn das Atomvolum zunimmt, die Neigung ∞P stumpfer, die $\breve{P}\infty$ weniger stumpf wird.

Erwärmt man nun einen Krystall von einem dieser Körper, z. B. einen Arragonitkrystall, so nimmt seine Dichtigkeit ab, sein Atomvolum zu. Die Folge davon mufs seyn, dafs die Neigung ∞P stumpfer, die $\breve{P}\infty$ weniger stumpf wird.

Dies hat das Experiment schon vor langer Zeit dargethan.

Noch schärfer läfst sich bei den Spathen beweisen, dafs die Winkeländerung durch Erwärmung auf der Aenderung des Atomvolums allein beruht.

Zinkspath, Talkspath, Mesitinspath, Eisenspath, Manganspath, Kalktalkspath, Kalkspath bilden alle Rhomboëder, allein sie haben nicht dasselbe Atomvolum. Sie sind hier der Reihe nach geordnet, wie ihr Atomvolum zunimmt. Suchen wir zuerst das letztere für jeden dieser Körper aus den zuverlässigsten Angaben:

	Dichtigkeit.		Atomgewicht.	Atomvolum.
$\dot{Z}n\ddot{C}$	4,442	Mohs	779,67	175,52
	4,4	Naumann		177,20
	4,5			173,26
$\dot{M}g\ddot{C}$	2,808	Breithaupt	534,79	190,45
	3,001	Mohs		178,20
	3,122			171,85
	2,88	Naumann		185,69
	2,97			180,06

Digitized by Google

	Dichtigkeit.		Atomgewicht.	Atomvolum.
$\frac{1}{2}(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{Fe}\ddot{C})$	3,35 3,363	Mohs	625,22	186,62 185,90
$\dot{Fe}\ddot{C}$	3,829 3,872 3,6 3,9	Mohs Neumann Naumann	715,65	186,90 184,82 198,79 183,50
$\dot{Mn}\ddot{C}$	3,550 3,592	Mohs	722,34	203,48 201,10
$\frac{1}{2}(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{Ca}\ddot{C})$	2,884	Mohs	583,62	202,36
$\dot{Ca}\ddot{C}$	2,721 2,750	Mohs Neumann	632,46	232,43 229,98

Nehmen wir als Atomvolum für jeden Körper das Mittel aus den beobachteten, und vergleichen die so erhaltenen Bestimmungen mit der Krystallgestalt, so finden wir, dafs die Axe *a* des Rhomboëders zunimmt, der Polkantenwinkel des Rhomböëders abnimmt, wenn das Atomvolum zunimmt.

	Axe *a*.	Polkantenwinkel.	Atomvolum.
Zinkspath	0,80708	107° 40′	175,33
Talkspath	0,81165	107° 25′	181,25
Mesitinspath	0,81498	107° 14′	186,26
Eisenspath	0,81926	107° 0′	188,50
Manganspath	0,82182	106° 51′	202,29
Kalktalkspath	0,83312	106° 15′	202,36
Kalkspath	0,85440	105° 5′	231,20

Suchen wir nun einen Zusammenhang zwischen der Gröfse der Axe *a* und dem Atomvolum. Das Natürlichste ist, die Atomvolume der Körper als die Volume, die Kubikinhalte, der Grundgestalten derselben zu betrachten. Es müfste demnach in der obigen Reihe das Atomvolum (V) der Länge der Axe *a* proportionirt seyn, man müfste haben:

$$a = y\,V.$$

Diese Formel pafst aber nicht; aus jedem Körper ergiebt sich y anders. Allein die letzte Betrachtung setzt auch voraus, dafs die Erfüllung des Raumes nach allen Axen hin gleichmäfsig sei. Wir wissen aber, dafs dies bei diesen Krystallen nicht der Fall ist. Um für die in Rede stehende Gruppe indefs doch einen allgemeinen Ausdruck zu haben, wollen wir setzen:

$$a^x = y\,V.$$

Sucht man aus den in der letzten Uebersicht enthaltenen sieben Bestimmungen x und y nach der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man

$$x = 4{,}739$$
$$y = 0{,}0020417$$

und man hat also für die rhomboëdrischen Spathe den Zusammenhang zwischen der Axenlänge a und dem Atomvolum V gegeben durch die Formel

$$\text{)}\quad a^{4{,}739} = 0{,}0020417\,V.$$

Diese Formel entspricht den Beobachtungen sehr gut. Sie kann vorerst dazu dienen, das specifische Gewicht der Spathe genauer zu bestimmen. Die zufälligen Beimengungen in den natürlich vorkommenden Krystallen afficiren bei weitem mehr das specifische Gewicht, als die Krystallgestalt. Nehmen wir die letzte für genau, a als gegeben, und suchen wir daraus mittelst Formel) das Atomvolum, und aus diesem das specifische Gewicht, so finden wir:

	Berechnetes	
	Atomvolum.	Spec. Gew.
Zinkspath	177,37	4,3956
Talkspath	182,18	2,9355
Mesitinspath	185,75	3,3658
Eisenspath	190,41	3,7585
Manganspath	193,26	3,7377
Kalktalkspath	210,28	2,7755
Kalkspath	232,36	2,7220

Die Differenzen zwischen den so berechneten spe-

Digitized by Google

cifischen Gewichten und den beobachteten, sind am geringsten bei den Körpern, welche sich in der Natur am reinsten vorfinden. Das berechnete specifische Gewicht des Kalktalkspaths ist kleiner als das beobachtete, allein der Kalktalkspath kommt fast nie ohne beträchtliche Beimengungen von Eisen- oder Manganoxydul vor; das berechnete specifische Gewicht des Manganspaths ist gröfser, als die Beobachtungen es ergeben, allein der Manganspath enthält gewöhnlich etwas Kalkerde.

Wenn man einen Krystall aus der Gruppe der Spathe erwärmt, seine Dichtigkeit geringer, sein Atomvolum gröfser macht, so mufs die Axe a damit auch zunehmen, der Polkantenwinkel mufs kleiner werden.

Für eins dieser kohlensauren Salze haben wir eine genauere Bestimmung seiner Dichtigkeitsänderung und auch genauere Kenntnifs seiner Winkeländerung durch Erwärmung. Bei dem Kalkspath bestimmte Mitscherlich die kubische Ausdehnung für eine Temperaturzunahme um 100° C. zu 0,001961; er fand auch, dafs durch dieselbe Temperaturzunahme der Polkantenwinkel um 8′34″ weniger stumpf wird. Wir haben hier ein Mittel, über die Abhängigkeit der Winkel von dem Atomvolum, über die Richtigkeit des Vorstehenden zu urtheilen.

Nach Mitscherlich ändert sich für eine Temperaturerhöhung um 100° das specifische Gewicht des Kalkspaths im Verhältnisse von $1 : \frac{1}{1{,}001961}$; sein specifisches Gewicht für die Temperatur, wo die Axenlänge $a = 0{,}85440$, der Polkantenwinkel $= 105° 5′ 0″$ ist, fanden wir oben $= 2{,}7220$, es wird also für eine um 100° C. höhere Temperatur $= 2{,}71675$, das Atomvolum geht über von 232,36 in 232,80. Aus dem letztern Atomvolume berechnet sich nach Formel ☽ die zugehörige Axe $a = 0{,}85672$, entsprechend einem Polkantenwinkel von 104° 57′ 22″. Nach dieser Rechnung wäre die Aenderung dieses Winkels durch Erwärmung um 100° C. = 7′ 37″, welches mit Mit-

Digitized by Google

scherlich's Beobachtung, 8'34", so genau stimmt, als man nur bei den Schwierigkeiten der direkten Messung der Ausdehnung und der Winkeländerung erwarten darf.

V. *Höheres Eisenoxyd, Eisensäure.*

Wenn man, nach Hrn. Fremy, ein Gemenge von Eisenoxyd und Kali, oder besser eins von Eisenoxyd mit Salpeter und Kali, oder auch Kaliumhyperoxyd eine Zeitlang lebhaft rothglüht, so erhält man eine braune Masse, die, mit Wasser behandelt, eine sehr schön violettrothe Lösung giebt. Die in dieser Lösung enthaltene Verbindung entsteht auch auf nassem Wege, wenn man Chlor in eine sehr concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenoxydhydrat schwebt.

Die auf eine oder andere Weise dargestellte Verbindung ist schön violett, sehr löslich in reinem Wasser, unlöslich dagegen in sehr alkalischem Wasser, worin sie einen braunen Niederschlag bildet, der sich in reinem Wasser wieder mit Purpurfarbe löst. Sie scheint weniger stabil, als das mangansaure Kali. Unter gewissen Umständen (z. B. mit der Zeit in vielem Wasser) zerfällt sie bei gewöhnlicher Temperatur in Eisenoxyd, das zu Boden fällt, und in Sauerstoff, der entweicht, während alle Farbe verschwindet. Eine Temperatur von 100° bewirkt dieselbe Zersetzung augenblicklich. Von allen organischen Stoffen wird sie zersetzt, daher es unmöglich ist, ihre Lösung zu filtriren. Bisher gelang es nicht die Verbindung zu isoliren. So wie man die rothe Lösung mit Säure versetzt und bis zur Sättigung des Kalis gelangt ist, wird Eisenoxyd gefällt und Sauerstoff entbunden (*Compt. rend. T. XII p.* 23).

VI. *Ueber die specifische Wärme zusammengesetzter Körper. Ein Beitrag zur Volumentheorie; von H Schröder.*

§. 1.

In dem Aufsatze Band 50 Nr. 8 dieser Annalen, in welchem ich die allgemeine Gültigkeit der Volumentheorie nachgewiesen zu haben glaube, habe ich zugleich aus theoretischen Gründen, welche mit dem Gesetze der Dichtigkeit der Körper bei verschiedenen Temperaturen zusammenhängen, den Schluſs gezogen:

daſs die specifische Wärme eines zusammengesetzten Körpers die Summe der specifischen Wärmen sei, welche seinen Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommen, in welchen sie in der fraglichen Verbindung enthalten sind.

Ich bemerkte, daſs die vorhandenen Beobachtungen noch viel zu ungenügend seyen, als daſs dieſs Gesetz durch dieselben schon erwiesen werden könnte; daſs die Beobachtungen jedoch schon hinreichten, dasselbe höchst *wahrscheinlich* zu machen.

Seitdem hat Regnault eine schätzenswerthe Reihe von Beobachtungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper mitgetheilt, aus welchen derselbe das allgemeine Gesetz ableitet:

„daſs in allen zusammengesetzten Körpern von gleicher „atomistischer Zusammensetzung und von ähnlicher chemischer Constitution die specifische Wärme nahezu „im verkehrten Verhältniſs der Atomgewichte stehe;“

oder mit anderen Worten:

„daſs die specifische Wärme des Atoms ähnlich zusammengesetzter Körper nahe dieselbe sei.“

Es ist dieſs nur eine allgemeine Bestätigung des von

Digitized by Google

Neumann schon früher für einige Verbindungsreihen gegebenen Satzes.

Im Uebrigen bemerkt Regnault ausdrücklich (S. 56 der *Comptes rendus hebdomadaires No.* 2 von 1841) [1]):

„Man wird sich bei dem Studium der für feste „und flüssige Verbindungen erhaltenen Resultate, wel„che den Gegenstand vorliegender Arbeit ausmachen, „leicht überzeugen, dafs diese Körper keinen sicheren „Anhaltspunkt zur Untersuchung der Beziehungen dar„bieten, welche zwischen der specifischen Wärme „der zusammengesetzten Körper und derjenigen ihrer „constituirenden Elemente stattfinden mögen."

Da ich das oben erwähnte Gesetz der Abhängigkeit der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper von der specifischen Wärme ihrer Elemente schon auf anderem Wege gefunden hatte, so war es mir leichter, die unzweideutige Bestätigung desselben durch die von Regnault mitgetheilten ausgezeichneten Messungen zu erkennen.

Der Zweck dieses Aufsatzes ist, aus Regnault's Messungen nachzuweisen, dafs die specifische Wärme zusammengesetzter Körper die Summe der specifischen Wärmen ist, welche den Bestandtheilen in jenen Condensationszuständen zukommen, in welchen sie in den Verbindungen enthalten sind.

Da dieser Satz eine blofse theoretische Folgerung aus der Volumentheorie war, so ist mir die Bestätigung desselben durch die Beobachtung ein sehr erfreulicher Beleg für die Richtigkeit der Volumentheorie selbst.

§. 2.

Ich habe gezeigt, dafs in den Oxyden von der Form RO und von der Form R^2O^3 ein Atom oder 100 Gramme Sauerstoff mit dem Volum von 33,8 Kubikcentimetern, und die Radicale im Allgemeinen mit dem nämlichen Vo-

1) Sobald diese Fortsetzung der Regnault'schen Arbeit ausführlich erschienen seyn wird, soll sie den Lesern mitgetheilt werden. P.

Digitized by Google

lum enthalten sind, welches sie im isolirten Zustande einnehmen.

Nach den von Regnault gegebenen Messungen ist der mittlere Werth der specifischen Wärme des Atoms eines einfachen Körpers 40,3, die specifische Wärme eines Grammes Wasser gleich 1 gesetzt.

Nach dem von mir gegebenen Satze, wenn er wahr ist, mufs die specifische Wärme eines Atoms Oxyd RO die Summe seyn von der specifischen Wärme eines Atoms Radical, d. i. 40,3 plus der specifischen Wärme eines Atoms Sauerstoff in jenem Condensationszustande, in welchem derselbe das Volum 33,8 einnimmt. Ebenso mufs die specifische Wärme eines Atoms Oxyd von der Form R^2O^3 die Summe seyn von 2 Mal der specifischen Wärme eines Atoms Radical, plus 3 Mal der gleichen specifischen Wärme für das Atom Sauerstoff, wie es für die Oxyde RO gefunden wird.

Nun ist nach Regnault's Messungen der mittlere Werth der specifischen Wärme des Atoms Oxyd von der Form RO gleich 70,5, wenn man den für Nickeloxyd gefundenen Werth nicht berücksichtigt, welcher, wie Regnault selbst bemerkt, zu hoch ist, weil sich das Pulver bei der Benetzung mit Wasser merklich erhitzt.

Es würde sich daher für die specifische Wärme des Atoms Sauerstoff aus Regnault's Messungen der specifischen Wärme der Oxyde von der Form RO ergeben:

Specifische Wärme von $RO = 70{,}5$
" " " $R = 40{,}3$
Specifische Wärme von $O = 30{,}2$

In jenem Condensationszustande, in welchem das Atom Sauerstoff das Volum 33,8 hat, wäre daher dessen specifische Wärme $= 30{,}2$.

Da der Sauerstoff in den Oxyden von der Form R^2O^3 mit *demselben Volum* enthalten ist, so mufs sich für diese der *gleiche* Werth der spec. Wärme des Atoms Sauerstoff ergeben.

Digitized by Google

Nach Regnault's Messungen aber ist die specifische Wärme eines Atoms Oxyd von der Form $R^2 O^3$ im Mittel $=169{,}7$. Hieraus ergiebt sich:

Specif. Wärme von $R^2 O^3 = 169{,}7$
» » » $R^2 = 80{,}6 = 2 \times 40{,}3$
Specif. Wärme von $O^3 = 89{,}1$

Also specif. Wärme von $O = 29{,}7$; das ist nahe völlig genau der vorige Werth, nämlich 30.

§. 3.

Das Magneteisen wird betrachtet als $Fe^3 O^4$ oder $FeO + Fe^2 O^3$. Nach dem aufgestellten Gesetze müfste daher die spec. Wärme dieses Körpers gleich seyn der spec. Wärme von $3\,Fe$ plus der spec. Wärme von $4\,O$ oder $4 \times 30{,}2$. Die spec. Wärme des Eisens ist nach Regnault 38,6. Also hat man:

Spec. Wärme von $3\,Fe = 115{,}8 = 3 \times 38{,}6$
» » » $4\,O = 120{,}6 = 4 \times 30{,}2$
Spec. Wärme v. $Fe^3 O^4 = 236{,}4$
Regnault hat gemessen: 237,9

also nahe genau der berechnete Werth.

Für diese Oxyde ist das Gesetz daher ganz unzweideutig in Regnault's Beobachtungen enthalten.

§. 4.

Ich habe ferner gezeigt, dafs in den Oxyden von der Form RO^2 das Atom Sauerstoff mit der *Hälfte* des Volums 33,8 enthalten ist. Da mit einer gröfseren Condensation stets eine Verminderung der specifischen Wärme eintritt, wie auch Regnault mehrfach bemerkt hat, so mufs in diesen Oxyden die spec. Wärme des Atoms Sauerstoff sich geringer ergeben, als zu 30.

Nach Regnault hat die spec. Wärme des Atoms eines Oxyds von der Form RO^2 im Mittel den Werth 86,5. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von $RO^2 = 86{,}5$
» » » $R = 40{,}3$
Spec. Wärme von $O^2 = 46{,}2$

Das

Das ist nahe $\frac{3}{2}$ Mal 30.

Die specifische Wärme eines Atoms Sauerstoff in diesem Condensationszustande scheint daher $\frac{3}{4}$ von der spec. Wärme desselben, wenn es das doppelte Volum, nämlich 33,8 C. C. einnimmt. Da anderweitige Verbindungen, in welchen O^2 mit dem gleichen Condensationszustande enthalten ist, nicht geprüft sind, so kann diese Zahl nicht weiter controlirt werden.

§. 5.

Ich habe gezeigt, dafs in den Schwefelverbindungen von der Form RS und R^2S^3, namentlich in den Glanzen, der Schwefel gewöhnlich mit dem gleichen Condensationszustande, nämlich mit $\frac{4}{5}$ des Volums, welches sein Atom im isolirten Zustande einnimmt, enthalten sei, und dafs in diesen Verbindungen die Radicale gewöhnlich mit demselben Volum enthalten sind, welches ihnen im isolirten Zustande eigen ist. Ist daher das aufgestellte Gesetz richtig, so mufs die specifische Wärme dieser Schwefelmetalle zusammengesetzt seyn aus der specifischen Wärme der Radicale, wie sie ihnen im isolisten Zustande zukommt, plus der specifischen Wärme des Schwefels, die geringer seyn mufs, als die des Atoms Schwefel im isolirten Zustande, weil derselbe eine Condensation erlitten hat.

Nun ist nach Regnault's Messungen die specifische Wärme eines Schwefelmetalls von der Form RS gleich 74,5 im Mittel. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von $RS = 74{,}5$
" " " $R = 40{,}3$
Spec. Wärme von $S = 34{,}2$

Für den Schwefel im isolirten Zustand hat Regnault gefunden 40,8.

Die für die Schwefelmetalle von der Form R^2S^3 berechnete spec. Wärme des Atoms Schwefel, mufs daher denselben Werth 34 haben. Nun hat Regnault nur für zwei Schwefelmetalle von der Form R^2S^3, nämlich

für Wismuthglanz und Antimonglanz, die spec. Wärme gemessen. Diese Beobachtungen stimmen wenig überein, indem der für Wismuthglanz gefundene Werth merklich höher ist. Wenden wir die obigen Betrachtungen auf Regnault's Messung der specifischen Wärme des Antimonglanzes an, so ist nach Regnault:

Spec. Wärme von $Sb^2S^3 = 186{,}2$
» » » $Sb^2 = 81{,}8 = 2 \times 40{,}9$
Spec. Wärme von $S^3 = 104{,}4$

Also specifische Wärme von $S = 34{,}8$, das ist nahe genau derselbe Werth, der im Mittel aus einer gröfseren Reihe von Messungen für Schwefelmetalle von der Form RS als spec. Wärme des Atoms S gefunden wurde.

Für diese Schwefelmetalle ist daher das aufgestellte Gesetz auf eine ebenso unzweideutige Weise erwiesen, wie für die Oxyde.

§. 6.

Ich habe gezeigt, dafs im Schwefelkies, FeS^2, der Schwefel mit der Hälfte des Volums enthalten ist, welches er im isolirten Zustand einnimmt; oder dafs im Schwefelkies zwei Volume Schwefel auf Ein Volum condensirt sind. Hieraus folgt, dafs, wenn wir von der spec. Wärme eines Atoms Schwefelkies die spec. Wärme eines Atoms Eisen abziehen, für das Atom Schwefel eine geringere specifische Wärme sich ergeben mufs, als in den früher erwähnten Verbindungen.

Nach Regnault ist die spec. Wärme eines Atoms Schwefelkies $= 96{,}5$ und eines Atoms Eisen $= 38{,}6$. Hieraus folgt:

Spec. Wärme von $FeS^2 = 96\,5$
» » » $Fe = 38{,}6$
Spec. Wärme von $S^2 = 57{,}9$
Also spec. Wärme von $S = 28{,}9$.

Ob zwischen den, den verschiedenen Condensationszuständen eines Elementes entsprechenden, spec. Wär-

Digitized by Google

men desselben einfache Verhältnisse bestehen, läfst sich zur Zeit wohl noch nicht mit *Sicherheit* entscheiden.

Es ist jedoch die spec. Wärme des Atoms Schwefel im isolirten Zustande 40,8, und des Atoms Schwefel, wenn derselbe auf die Hälfte seines Volums condensirt ist, wie wir gefunden haben 28,9; also nahe drei Viertel des vorigen Werthes, ein Verhältnifs, welches mit dem oben §. 4 für den Sauerstoff gefundenen, wenn das Atom desselben das Volum 33,8, oder die *Hälfte* des Volums einnimmt, vollkommen übereinstimmt. Es läfst sich daher der noch weiter zu bestätigende wahrscheinliche Satz aufstellen:

Wenn das Atomvolum eines Körpers nach einfachen Verhältnissen Condensationen erleidet, so verändert sich auch die specifische Wärme dieses Atoms nach einfachen, festen Verhältnissen.

Zur Unterstützung dieser Bemerkung kann ich noch erinnern, dafs, wie ich gezeigt habe, das Atomvolum des Kohlenstoffs als Diamant drei Fünftel von dem Atomvolum desselben als Graphit ist. Nach Regnault's Messungen ist die spec. Wärme des Diamants nahe 0,15, die des Graphits nahe 0,20; diese Werthe stehen aber in dem einfachen Verhältnisse von 3 zu 4.

§. 7.

In meinem Aufsatze über die Volumentheorie habe ich gezeigt, dafs in den Chlorverbindungen: $Pb\,Cl^2$, $Hg\,Cl^2$, $Ag^2\,Cl^2$ u. $Hg^2\,Cl^2$ die Radicale mit dem Volum, welches ihnen im isolirten Zustande zukommt, Cl^2 aber mit dem Volum 221,8 enthalten sind. Hieraus folgt, dafs die specifische Wärme dieser und aller ähnlich zusammengesetzten Chlorverbindungen die Summe aus der spec. Wärme des Radicals plus der spec. Wärme von Cl^2 in dem hier stattfindenden Condensationszustande seyn müsse.

Nun ist nach Regnault's Messungen die specifische Wärme der Chlorverbindungen von der Form $R^2\,Cl^2$ im Mittel gleich 158,6. Hieraus folgt:

Digitized by Google

Spec. Wärme	von	$R^2 Cl^2$	=	158,6
»	»	» R^2	=	80,6
Spec. Wärmn	von	Cl^2	=	78,0
Also »	»	» Cl	=	39,0

Ferner ist nach Regnault die spec. Wärme der Verbindungen von der Form $R Cl^2$ im Mittel =117,0. Hieraus folgt:

Spec. Wärme	von	$R Cl^2$	=	117,0
»	»	» R	=	40,3
Spec. Wärme	von	Cl^2	=	76,7
Also »	»	» Cl	=	38,4

Das ist aber sehr nahe genau der vorige Werth, der noch überdiefs mit den für das Atom der einfachen Körper gefundenen Werthen übereinstimmt.

§. 8.

Für die *flüchtigen* Chloride, in welchen das Chlor in einem geringeren Condensationszustande enthalten ist, — wie ich denn überhaupt gezeigt habe, dafs eine Substanz um so *flüchtiger* ist, je geringer die relative Condensation ihrer Elemente ist, — für diese mufs nach der Theorie, die für das Atom Chlor ermittelte specifische Wärme gröfser seyn, als in den bisher erwähnten Chlorverbindungen. Auch diefs ergiebt sich vollkommen der Theorie entsprechend aus den Beobachtungen.

Nach Regnault ist die spec. Wärme der Chlorverbindungen von der Form $R Cl^4$ im Mittel =233,4. Hieraus folgt:

Spec. Wärme	von	$R Cl^4$	=	233,4
»	»	» R	=	40,3
Spec. Wärme	von	Cl^4	=	193,1

Also spec. Wärme von Cl=48,3, d. i. ungefähr $\frac{5}{4}$ des vorigen Werthes.

Die spec. Wärme von Chloriden von der Form $R^2 Cl^6$ ist nach Regnault im Mittel =379,5. Hieraus folgt:

Digitized by Google

Spec. Wärme von R^2Cl^6 = 379,5
» » » R^2 = 80,6
Spec. Wärme von Cl^6 = 298,9

Also spec. Wärme von Cl = 49,8, das ist aber hinreichend genau der aus den Chloriden von der Form RCl^4 ermittelte Werth.

§. 9.

Ich habe die Volumentheorie auf die Brom- und Jod-Verbindungen noch nicht anwenden können, und weifs daher nicht, ob das Brom und Jod in den Bromüren und Jodüren von der Form R^2Br^2, R^2J^2, und in denen von der Form RBr^2 und RJ^2 mit dem gleichen Condensationszustande enthalten sind. Aus den von Regnault gegebenen Messungen scheint hervorzugehen, dafs ihre Condensationszustände in diesen Verbindungen ungleich seyen.

Denn es ist nach Regnault die spec. Wärme der Bromverbindungen von der Form R^2Br^2 im Mittel = 169,8. Hieraus folgt:

Spec. Wärme von R^2Br^2 = 169,8
» » » R^2 = 80,6
Spec. Wärme von Br^2 = 89,2
Also » » » Br = 44,6

Ferner ist nach Regnault die spec. Wärme des Bleibromürs, der einzigen Verbindung von der Form RBr^2, welche Regnault untersucht hat = 121,0, und die des Atoms Blei = 40,6. Folglich ist:

Spec. Wärme von $PbBr^2$ = 121,0
» » » Pb = 40,6
Spec. Wärme von Br^2 = 80,4
Also » » » Br = 40,2

Dieser Werth stimmt nicht hinreichend mit dem Obigen, als dafs man die Condensationen für gleich halten dürfte, hingegen stimmt derselbe mit der spec. Wärme des Atoms einfacher Körper genau überein.

Für die Jodverbindungen gelten dieselben Betrachtungen. Für diejenigen von der Form R^2J^2 ist nach Regnault die spec. Wärme im Mittel $=167{,}5$. Also hat man:

	Spec. Wärme	von	R^2J^2	$=167{,}5$
	»	»	R^2	$=80{,}6$
	Spec. Wärme	von	J^2	$=86{,}9$
Also	»	»	J	$=43{,}4$

Für die Jodverbindungen von der Form RJ^2 ist die spec. Wärme des Atoms nach Regnault im Mittel $=121{,}0$. Also:

	Spec. Wärme	von	RJ^2	$=121{,}0$
	»	»	R	$=40{,}3$
	Spec. Wärme	von	J^2	$=80{,}7$
Und	»	»	J	$=40{,}3$

ein Werth, der ebenfalls vollkommen mit der specifischen Wärme des Atoms einfacher Körper übereinstimmt. Die Analogie der Brom- und Jod-Verbindungen ist, wie man sieht, vollkommen.

§. 10.

Ich habe für einige Nitrate gezeigt, dafs in denselben das Radical mit dem Volum, welches ihm im isolirten Zustande zukommt, N^2 mit dem Volum 157,0 und O^6 mit dem Volum 6×33.8 enthalten ist. Nach der Theorie folgt hieraus, dafs in diesen Nitraten die spec. Wärme des Atoms zusammengesetzt ist aus der specif. Wärme des Radicals, plus 6 Mal der spec. Wärme des Atoms Sauerstoff vom Volum 33,8, das ist 6×30, plus der spec. Wärme des Stickstoffs in jenem Condensationszustande, in welchem 2 Atome desselben das Volum 157,0 haben. Dieser letztere Werth kann also nun aus der spec. Wärme der Nitrate abgeleitet werden.

Nach Regnault ist die spec. Wärme der Nitrate von der Form $R^2N^2O^6$ im Mittel $=301{,}7$. Daher:

Digitized by Google

Spec. Wärme von $R^2 N^2 O^6$ = 301,7
» » » R^2 = 80,6
» » » $N^2 O^6$ = 221,1
» » » O^6 = 180,0
Spec. Wärme von N^2 = 41,1

Zwei Atome Stickstoff haben also in den Nitraten die spec. Wärme von Einem Atom eines einfachen Körpers. Wene diese Beziehung für das Atomgewicht selbst entscheidend ist, so kann sie einen Grund abgeben, das Atom des Stickstoffs zu verdoppeln, wie dieſs auch von einigen Chemikern aus anderen Gründen bereits geschehen ist.

§. 11.

Die specif. Wärme des Atoms Wasser ist 112,5. Das Atomvolum des Wassers ist dieselbe Zahl und besteht aus der Summe des Volums eines Atoms Sauerstoff, d. i. 33,8, und des Volums von 2 Atomen Wasserstoff, d. i. 2×39,3. Die spec. Wärme des Atoms Wasser ist daher zusammengesetzt aus 30, das ist die spec. Wärme des Atoms Sauerstoff vom Volum 33,8, plus der spec. Wärme von H in dem Condensationszustande, in welchem $2H$ das Volum 2×39,3 einnehmen. Hieraus ergiebt sich:

Spec. Wärme von $H^2 O$ = 112,5
» » » O = 30,0
» » » H^2 = 82,5
Also spec. Wärme von H = 41,2

Dieſs ist wieder der Werth der spec. Wärme des Atoms eines einfachen Körpers. Man sieht hieraus, dafs die Beobachtung der spec. Wärme wohl dazu berechtigt, das Atom des Stickstoffs mit Rücksicht auf flüssige und feste Verbindungen zu verdoppeln; keineswegs aber berechtigt sie dazu, das Atom des Wasserstoffs zu verdoppeln, wie dieſs mehrere Chemiker bereits gethan haben.

§. 12.

Für die schwefelsauren Salze wird aus Regnault's

Beobachtungen ebenfalls das von mir aufgestellte Gesetz bestätigt. Die spec. Wärme für ein Atom der schwefelsauren Salze von der Form $R^2 SO^4$ ist nach Regnault im Mittel $=206{,}8$. Also:

Spec. Wärme von	$R^2 SO^4$	$=206{,}8$
» » »	R^2	$= 80{,}6$
Spec. Wärme von	SO^4	$=126{,}2$

Für die schwefelsauren Salze von der Form RSO^4 ist nach Regnault die spec. Wärme des Atoms im Mittel $=166{,}2$. Also:

Spec. Wärme von	RSO^4	$=166{,}2$
» » »	R	$= 40{,}3$
Spec. Wärme von	SO^4	$=125{,}9$

Also genau derselbe Werth der spec. Wärme für das Haloid SO^4.

Hingegen bin ich nicht im Stande, die spec. Wärme von SO^4, wie sie hier aus den Beobachtungen hervorgeht, aus den Elementen von SO^4 nachzuweisen. Es fehlt mir hiezu noch an hinreichenden Vergleichungspunkten, in Rücksicht auf die Condensationen, mit welchen diese Elemente in den Sulfaten enthalten sind.

§. 13.

Da ich die Volumentheorie auf die kohlensauren Salze noch nicht angewandt habe, eine Arbeit, die ohnehin erst jetzt, nachdem Dumas das Atomgewicht der Kohle verbessert hat, vollkommen gelingen kann, so unterlasse ich auch vorerst eine nähere Betrachtung der specifischen Wärme dieser Salze.

§. 14.

Die Thatsache, dafs ein aus der Volumentheorie theoretisch entwickeltes Gesetz über die specifische Wärme zusammengesetzter Körper durch später ermittelte Thatsachen bestätigt wird, ist gewifs die beste Empfehlung für die Volumentheorie selbst.

Es ist diefs übrigens nicht die einzige erfreuliche Be-

Digitized by Google

stätigung einer von mir den Beobachtungen vorausgreifenden theoretischen Ueberzeugung, zu der mich die Volumentheorie geführt hatte. Ich schrieb im Juli vorigen Jahres, als ich meine Arbeit über die Volumentheorie vollendete, Bd. 50 Nr. 8 S. 577 dieser Annalen:

„Da die Isomorphie selbst nichts Vollkommenes ist, „so bedingt dieselbe natürlich auch nicht eine völlige „Gleichheit der Aequivalentvolume. Die entsprechen„den Winkel isomorpher Gestalten differiren um 1 bis „4 Grade. *Vielleicht findet man später eine Abhängig„keit dieser Differenz der Krystallwinkel von der Dif„ferenz der Aequivalentvolumen der isomorphen Kör„perelemente.*“ Ich hatte selbst hierüber noch keine Thatsachen zu vergleichen Zeit gefunden.

Herr Dr. Kopp hat seitdem, ehe ihm meine Arbeit bekannt seyn konnte, diese Abhängigkeit auf unzweifelhafte Weise aus früheren und eigenen Beobachtungen nachgewiesen.

Andererseits sucht Regnault in seiner neuesten Arbeit über die spec. Wärme zusammengesetzter Körper einzelne scheinbare Widersprüche gegen das von ihm aufgestellte Gesetz *mit denselben, von den verschiedenen isomeren Modificationen der Körper* entlehnten Gründen zu eliminiren, mit welchen ich damals ähnliche scheinbare Widersprüche gegen die Volumentheorie als nur *scheinbar* erklärt habe.

Manheim den 25. Januar 1841.

Digitized by Google

VII. *Ueber die Ausdehnung der Körper durch die Wärme. Ein weiterer Beitrag zur Volumentheorie; von H. Schröder*

(Gröfstentheils nach einem in der physikalischen Section der Versammlung deutscher Naturforscher zu Erlangen gehaltenen Vortrage.)

§. 1.

Noch ehe mich die Vergleichung der Atomvolume der einfachen und zusammengesetzten Körper zu den Gesetzen geführt hatte, welche ich in meinem Aufsatze zur allgemeinen Begründung der Volumentheorie mitgetheilt habe, waren mir bei Vergleichung der Ausdehnung des Atomvolums der Körper, wenn sie gleiche Erwärmungen erleiden, einige merkwürdige Beziehungen aufgefallen, welche mir der Mittheilung werth scheinen.

§. 2.

Ich entwarf mir folgende Tabelle der Ausdehnung des Atomvolums der einfachen Körper, in welcher alle specifischen Gewichte und linearen Ausdehnungsgröfsen aus Schuhmachers Jahrbuch für 1840 unverändert entnommen sind. Das Atomvolum oder das Volum des Aequivalents ist der Quotient aus dem Mischungsgewichte dividirt durch das specifische Gewicht. Die Ausdehnung des Atomvolums ist berechnet durch Multiplication der dreifachen linearen Ausdehnung von 0^0 bis 100^0 mit dem Atomvolum bei 0^0. Nimmt man für die Atomgewichte oder Mischungsgewichte Gramme an, so sind die Ausdehnungen der Atomvolume in Kubikcentimetern ausgedrückt. Die Körper folgen in der Ordnung aufeinander, welche ihre Schmelzhitze befolgt.

Digitized by Google

Name des Körpers.	Mischungsgewicht.	Specifisches Gewicht.	Atomvol.	Lineare Ausdehnung von 0° bis 100°.	Ausdehn. d. Atomvolums von 0° bis 100°.
Platin	1233,5	21,74	56,7	0,000984 D. P.	0,167
Palladium	665,9	11,8 gewalzt.	56,4	0,00100 Woll,	0,169
Eisen	339,2	7,844 reines gegossenes.	43,2	0,001167 Stabeisen. Bessel.	0,151
				0,001446 Stabeisen. Hällström.	0,187
Gold	1243,0	19,258 gegossen.	64,1	0,001466 L. L.	0,282
Kupfer	395,7	8,897 rein. geg.	44,5	0,001717 D. P.	0,229
Silber	675,8	10,105 geschmlz.	66,9	0,001909 Pariser L. L.	0,383
Antimon	806,45	6,860	117,6	0,001083 Smeaton.	0,382
Zink	403,23	6,915 gegossen.	58,3	0,002968 gegoss. Horner.	0,519
Wismuth	1330,4	9,654	137,8	0,001392 Smeaton.	0,575
Blei	1294,5	11,389	113,7	0,002848 L. L.	0,971
Zinn	735,3	7,291	100,9	0,002093 feines. Horner.	0,634
Quecksilber	1265,8	13,598	93,1	0,018018 D. P.	1,677

§. 3.

Aus dieser Tabelle ersieht man zuerst, dafs die schwer schmelzbaren Körper, wie Platin, Palladium und Eisen eine kleine Ausdehnung durch die Wärme haben. Sie liegt zwischen 0,15 bis 0,17. Eine zweite Gruppe in Bezug auf die Schmelzbarkeit bilden Gold, Kupfer und Silber; die Ausdehnung ihres Atomvolums liegt zwischen

Digitized by Google

0,23 bis 0,38. Hierauf folgt Antimon mit der Ausdehnung 0,38. Die leicht schmelzbaren Metalle: Zink, Wismuth, Blei, Zinn bilden eine weitere Gruppe, für welche die Ausdehnung des Atomvolums zwischen den Werthen 0,52 bis 0,97 gefunden wird. Endlich steht wieder das Quecksilber für sich mit einer Ausdehnung $=1{,}677$. Man kann hieraus folgenden Satz ableiten:

Die Ausdehnung des Atomvolums der einfachen Körper durch die Wärme ist im Allgemeinen um so gröfser, je näher dieselben bei der betreffenden Temperatur ihrer Schmelzwärme liegen, wenn sie auch in dieser Hinsicht nicht bei jeder Temperatur genau die Reihe befolgen, in der sie nach ihrer Schmelzwärme geordnet sind.

§. 4.

Da die Gase in solchen Zuständen, in welchen ihre Atomvolume gleich sind, auch gleiche Ausdehnungen durch die Wärme darbieten, so war ich begierig, diejenigen einfachen Körper besonders zu vergleichen, deren Atomvolume gleich sind, oder in einfachen Verhältnissen stehen. In dieser Beziehung vergleichbare Körper sind das Platin mit dem Volum 56,7, das Palladium mit dem Volum 56,4 und das Blei mit genau dem doppelten Volum, nämlich 113,7. Die Ausdehnungen von Platin und Palladium sind aber nahe beide $=0{,}16$, und die des Blei's ist nahe genau 6 mal so grofs, nämlich $6\times0{,}16=0{,}96$, statt 0,971.

Das Zink hat das Atomvolum 58,3. Nimmt man für dasselbe einen Zustand an, in welchem es das Volum 56 hat, so wird die gemessene Ausdehnung desselben wahrscheinlich für etwas zu grofs für jenen Zustand gehalten werden müssen, weil im Allgemeinen mit der Zunahme des Volums durch die Wärme auch die Ausdehnungsgröfse der Volumeneinheit in etwas zunimmt. Für das hypothetische Volum 56 giebt nun die beobachtete Ausdehnung des Zinks nach der Tabelle die Ausdehnung

Digitized by Google

des Atomvolums zu 0,498, welche, wie gesagt, wahrscheinlich für etwas zu grofs gehalten werden mufs. Dieser für Zink berechnete Werth ist aber sehr nahe gleich $3 \times 0{,}16 = 0{,}48$.

Diese Bemerkungen scheinen mir die Vermuthung zuzulassen, *dafs die Atomvolume der einfachen Körper Ausdehnungen durch die Wärme darbieten, welche dann in einfachen Verhältnissen stehen, wenn auch die Atomvolume selbst in einfachen Verhältnissen stehen.*

Indessen hätte ich aus den wenigen vorliegenden Bemerkungen doch keinen Schlufs zu ziehen gewagt, wenn nicht anderweitige Vergleichungen höchst unerwartete und merkwürdige einfache Beziehungen hätten erkennen lassen, welche der oben ausgesprochenen Vermuthung nahe den Werth einer Ueberzeugung verleihen müssen.

§. 5.

Es ist nämlich das Atomvolum des Wassers $= 112{,}5$, also mit dem Atomvolum des Platin's, Palladium's, Zink's und Blei's vergleichbar. Ich kam daher auf den Gedanken, die Ausdehnung des *Wassers* mit der Ausdehnung jener *Metalle* zu vergleichen. Nach Gehler's Wörterbuch, Art. „Ausdehnung", ist aber das Volum des Wassers bei 100° gleich 1,045668, wenn dasselbe bei 4°4 C. gleich 1 gesetzt wird; und da die bei der Abkühlung von 4°,4 bis 0° erfolgende Ausdehnung des Wassers erst in der 5ten Decimale bemerklich wird, so kann sie bei dieser Vergleichung vernachlässigt werden, und der angegebene Werth kann für die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 100° gelten.

Die Ausdehnung des *Atomvolums* des Wassers von 0° bis 100° ergiebt sich hieraus gleich 5,13 Kubikcentimeter: dieſs ist aber genau $= 32 \times 0{,}1603$.

Hiernach schien also folgendes Verhältnifs, in runden Zahlen ausgedrückt, zu bestehen:

Digitized by Google

Atomvolum des Platin's = 56;
— — Palladium's = 56;
— — Zinks = 56;
— — Blei's = 112;
— — Wassers = 112;

Ausdehnung des Platin's = 0,16
— — Palladium's = 0,16.
— — Zink's = 0,48 = 3×0,16.
— — Blei's = 0,96 = 6×0,16.
— — Wasser's = 5,12 = 32×0,16.

§. 6.

Ich war geneigt, diese Uebereinstimmung der Ausdehnung des Wassers mit obigen Metallen, obgleich sie mich sehr überraschte, für Zufall zu halten; wollte dieselbe jedoch auf einen möglichen Zufall dadurch prüfen, dafs ich untersuchte, ob nicht doch vielleicht wirklich die Verschiedenheit der Aggregatzustände eine Vergleichbarkeit der Ausdehnungen gar nicht ausschliefse. Ich berechnete daher die Ausdehnung der *Gase* von 0° bis 100° für das *gleiche Volum*, wie das des Wassers, nämlich für das Volum 112,5, um sie mit der Ausdehnung des Wassers zu vergleichen. Nach dem von Bessel und Rudberg übereinstimmend gefundenen Werthe ist aber bei 100° C. das Volum eines Gases = 1,3646, wenn dasselbe bei 0° gleich 1 ist. Die Ausdehnung der Volumeinheit von 0° bis 100° ist daher 0,3646. Hieraus folgt, dafs sich das Volum 112,5 eines Gases um 41,0175 Kubikcentimeter von 0° bis 100° ausdehnt. Nun ist aber der gefundene Werth 41,0175 = 8·5,1275; die Ausdehnung des Wassers war 5,13; also ist *die Ausdehnung der Gase achtmal so grofs, als die Ausdehnung des Wassers*, oder 8·32·0,16, das ist 8·32 mal die Ausdehnung des Platins, für Atomvolume gemessen.

Anzunehmen, dafs auch *diese* Relation blofser *Zufall* sei, scheint mir unstatthaft. Ich werde dadurch vielmehr zu der Ueberzeugung geführt, dafs *die Ausdehnun-*

Digitized by Google

gen der Körper, wenn ihre Atomvolume in einfachen Verhältnissen stehen, in allen Aggregatzuständen vergleichbar sind.

§. 7.

Eine Bemerkung, welche wesentlich dazu beiträgt, das Vertrauen in die Richtigkeit der hier mitgetheilten Thatsachen und der daraus zu ziehenden Schlüsse zu befestigen, hat bereits Persoz in seiner durch eigenthümliche und fruchtbare Ideen ausgezeichneten *Chimie moléculaire* gemacht. Persoz berechnet nämlich die Contractionen, welche ein Atom Wasser, ein Atom Alkohol, ein Atom Schwefelkohlenstoff und ein Atom Schwefeläther erleiden, wenn sie von ihrer Siedhitze an um gleichviel Grade abgekühlt werden, nach den von Gay-Lussac hierüber angestellten Versuchen. Aus der so berechneten Tabelle weist Persoz nach, dafs, die Ausdehnung des Atoms Wasser gleich 1 gesetzt, die des Atoms Alkohol und Schwefelkohlenstoff = 6, die des Atoms Schwefeläther = 12 ist; wenn man ihre Ausdehnungen für Temperaturen vergleicht, welche nahe gleich weit von ihrer respectiven Siedhitze entfernt sind. Persoz bemerkt hiezu, „dafs gleiche Volume verschiedener Flüssigkeiten, bei ihrer Siedhitze verglichen, Quantitäten von Materie einschliefsen, die sich verhalten wie ihre Atomgewichte.“ Hieraus geht aber hervor, dafs die Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten durch die Wärme in einfachen Verhältnissen stehen, wenn man sie bei solchen Temperaturen vergleicht, bei welchen ihre Atomvolume vergleichbar sind. Man sieht hieraus, da die genannten Flüssigkeiten zusammengesetzte Körper sind, dafs der oben §. 4 ausgesprochene Satz auch auf zusammengesetzte Körper, wie auch die Vergleichbarkeit der Ausdehnung des Wassers mit der der einfachen Gase und Metalle andeutet, ausgedehnt werden mufs.

§. 8.

Fassen wir die Resultate vorstehender Bemerkungen

Digitized by Google

zusammen, und nehmen wir an, dafs ähnliche einfache Beziehungen überall sich zeigen werden, wenn man die Ausdehnungen der Körper unter ähnlichen Umständen vergleichen kann, so ergeben sich nachfolgende Sätze, deren Bestätigung von fortgesetzten Beobachtungen zu erwarten ist.

I. Die Ausdehnungen der einfachen und zusammengesetzten Körper durch die Wärme stehen in einfachen Verhältnissen, wenn man sie für solche Zustände der Körper vergleicht, in welchen auch die Atomvolume der Körper in einfachen Verhältnissen stehen; die Körper mögen fest, flüssig oder gasförmig seyn.

Es mufs, wie ich schon früher Bd. 50 Nr. 8 dieser Annalen gezeigt habe, die Ausdehnung eines zusammengesetzten Körpers durch die Wärme betrachtet werden als die Summe der unabhängigen Ausdehnungen seiner Bestandtheile in jenen Condensationszuständen, in welchen sie in dem zusammengesetzten Körper enthalten sind.

II. Die Gleichheit oder ein einfaches Verhältnifs der Atomvolume findet statt:

A. Bei *gasförmigen* Körpern, wenn sie bei *gleicher* Temperatur *gleichem Druck* ausgesetzt sind, oder *gleiche Spannkräfte* haben;

B. Bei *flüssigen* Körpern in solchen *ungleichen* Temperaturzuständen, bei welchen ihre *Dämpfe gleiche Elasticität* haben; und

C. bei *festen* Körpern, vermuthlich bei solchen ungleichen Temperaturen, welche entsprechende Abstände von jenen Temperaturen haben, bei welchen die Körper anfangen, *Schmelzwärme* zu binden, also ihren Aggregatzustand zu ändern. Diese Temperaturen sind nicht zu verwechseln mit der Schmelzhitze selbst, weil dieser oft eine Art fast weichen Zustandes vorausgeht, in welchem der Körper schon einen beträchtlichen Theil seiner Schmelzwärme gebunden hat.

§. 9.

Digitized by Google

§. 9.

Wenn solche einfache Verhältnisse zwischen den Ausdehnungen der Körper bei den verschiedensten Temperaturen, nur die einfache Relation der Atomvolume vorausgesetzt, wirklich existiren, so folgt daraus nothwendig:

III. Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme ist an sich ohne Ausnahme gleichförmig.

Für Gase ist dieſs nachgewiesen. Für Flüssigkeiten und feste Körper hat man die Gleichförmigkeit der Ausdehnung meist nur innerhalb beschränkter Temperaturgränzen wahrgenommen. Die Veränderlichkeit der Ausdehnung, welche bei Temperaturen bemerkt wird, die sich der Schmelzhitze, der Siedhitze oder der Erstarrungstemperatur der betreffenden Körper nähern, läſst sich jedoch mit dem Begriffe von der gleichförmigen Ausdehnung in Einklang bringen, wenn man anerkennt, daſs man von da an, wo die Ausdehnung sich ändert, einen *veränderten* Körper hat. Ich will diese naturgemäſse Ansicht von der Sache für flüssige und feste Körper näher erläutern.

§. 10.

Man weiſs von den *Flüssigkeiten*, daſs sie meist ohne alle Ausnahme Gase in gröſserer oder in geringerer Menge auflösen. Warum soll nun das Gas, welches von der Flüssigkeit selbst herstammt, allein hievon ausgenommen seyn? Man weiſs z. B. wie schwer es hält, Wasser durch Auskochen vollkommen luftleer zu erhalten, und doch wird es sogleich wieder lufthaltig, wenn man es, auch im heiſsen Zustande, mit Luft schüttelt. Nun wird es aber beim Kochen beständig gleichsam mit *Wassergas* geschüttelt, und hält davon also sicherlich fortwährend ein beträchtliches Volum aufgelöst. Die vom Wasser aufgelösten Gase werden durch Erwärmung zum Theil, durch Kochen nach und nach völlig ausgetrieben. Ich schlieſse hieraus aber keineswegs, daſs die Auflös-

lichkeit der Gase bei der Siedhitze nicht mehr bestehe; sondern aufgelöste Gase werden nur durch das nunmehr aufgelöste *Wassergas verdrängt*, ganz so wie man weifs, dafs alle Gase einander verdrängen können, wenn das eine oder andere im Ueberschufs mit dem Wasser in Berührung kommt. Das Gleiche mufs von anderen Flüssigkeiten bemerkt werden. Wird aber eine Auflöslichkeit von Dämpfen in der dampferzeugenden Flüssigkeit selbst anerkannt, wofür alle bisher beobachteten Thatsachen sprechen, so ergiebt sich eine mit der zunehmenden Temperatur durch ungleiche Mengen aufgelösten Gases veränderliche Flüssigkeit, deren Ausdehnung also selbst veränderlich seyn mufs, ohne dafs das oben ausgesprochene Gesetz im mindesten dadurch eine Beschränkung erleiden müfste. Wenn Wasser bei der Abkühlung unter einige Grade über 0° anfängt, sich auszudehnen, so rührt diefs daher, dafs man nicht mehr Wasser, sondern eine *veränderliche Auflösung* von *Eis* in *Wasser* hat, deren Ausdehnung man beobachtet, und Aehnliches gilt von anderen Flüssigkeiten.

§. 11.

Für feste Körper ist ein Theil der Unregelmäfsigkeiten in der beobachteten Ausdehnung auf ähnliche Weise aufzufassen. Wenn ein fester Körper, z. B. ein *Metall*, erhitzt wird, so bindet dasselbe schon einen Theil Schmelzwärme, längst ehe es schmilzt. Man weifs, dafs *flüssige* Metalle mit *festen*, sich in der Regel *amalgamiren*. Warum soll nun gerade *das* flüssige Metall, welches durch Schmelzung des festen Metalls selbst entsteht, sich mit diesem *nicht* amalgamiren? — Sobald daher die Ausdehnung eines Metalls anfängt, veränderlich zu werden, so ist diefs ein Zeichen, dafs man die Ausdehnung eines veränderten Körpers mifst; indem man ein mit der Temperatur veränderliches *Amalgam* von festem und geschmolzenem Metall bis zur völligen Schmelzung, und noch darüber hinaus, vor sich hat. Durch diese ganz natur-

Digitized by Google

gemäfse Ansicht kommt Einheit in das Chaos unzusammenhängender Beobachtungen, wie sie bisher vorliegen. Sie wird manche Eigenthümlichkeiten der Structurändeung durch Erwärmung und Abkühlung auf ihre Ursachen zurückführen lehren. *Wir sehen ferner daraus, dafs wir die Ausdehnungen der Körper durch die Wärme, so wie ihre specifischen Wärmen für solche Temperaturgränzen suchen und vergleichen müssen, innerhalb welchen die Ausdehnung derselben gleichförmig ist, wenn wir genaue und für eine mathematische Theorie brauchbare Vergleichungen erhalten wollen.*

§. 12.

Obige Gesetze sind die von den Gasen bekannten Ausdehnungsgesetze, so ausgesprochen, dafs sie für Gase, feste und flüssige Körper in gleichem Maafse gelten. Sie waren zu erwarten, nachdem die allgemeine Gültigkeit der Volumentheorie einmal nachgewiesen war. Ihre Entwicklung aus den wenigen bisher vorliegenden brauchbaren Beobachtungen mag daher als ein neuer Beitrag zur Volumentheorie selbst betrachtet werden.

Ich habe leider, durch vielfache Geschäfte meines neuen Wirkungskreises abgehalten, kaum Zeit finden können, diese Sätze, die ich längst gefunden hatte, mitzutheilen, geschweige denn die Beobachtungen auszuführen, die ich zu weiterer Prüfung obiger Sätze anzustellen mir vorgenommen habe.

Manheim den 24. Januar 1841.

Digitized by Google

VIII. *Analyse des Anthosiderit.*

Dieſs Mineral, welches Hr. Hofr. Hausmann als zu Antonio Pereira in der Prov. Minas Geraes vorkommend erhalten hatte, hat eine ausgezeichnet büschelförmig auseinanderlaufend zartfaserige Bildung mit blumenstraufsartiger Gruppirung der Faserbündel (daher und wegen des Eisengehalts der Name Anthosiderit). Es ist ockerbraun mit etwas Grau gemischt, im Ganzen undurchsichtig, nur in sehr dünnen Splittern schwach durchscheinend, von etwa 3,0 spec. Gewicht (wegen eingesprengten Magneteisensteins nicht genauer bestimmbar), Härte = 6,5. Giebt am Stahle Funken.

Nach Hrn. Schnedermann's, in Prof. Wöhler's Laboratorium ausgeführter Analyse, verliert das Fossil durch bloſses Glühen 3,592 Proc. Wasser, und dann, durch Glühen in Wasserstoff, 10,88 Proc. Sauerstoff (entsprechend 35,48 Proc. Eisenoxyd), worauf ein Gemenge von Kieselsäure und Eisen mit einer Spur Mangan, zurückbleibt, die wie gewöhnlich getrennt wurden. Zwei solcher Analysen ergaben folgendes Resultat:

	gefunden.	Atom.	berechnet.
Kieselsäure	60,08	3	61,36
Eisenoxyd	34,99	1	34,66
Wasser	3,59	1	3,98

entsprechend der Formel: $\dddot{Fe}\dddot{Si}^3 + \dot{H}$.

Der Ueberschuſs des berechneten Wassergehalts rührt daher, daſs das Mineral etwa 16 Proc. wasserfreies $\dddot{Fe}\dddot{Si}^3$ enthält, wie daraus hervorgeht, daſs die Kieselsäure, die nach der Zersetzung des ungeglühten, wie des reducirten Minerals zurückbleibt, obwohl weiſs, 6 Proc. Eisenoxyd enthält, die nicht durch concent. Salzsäure oder saures schwefels. Kali, sondern nur durch kohlens. Natron auszuziehen sind. (Gött. Gel. Anz. 1841 S. 281.)

Digitized by Google

IX. *Ueber die Gährungsfähigkeit der Zuckerarten; von Heinrich Rose.*

Man pflegt in den chemischen und technischen Lehrbüchern die Zuckerarten gewöhnlich in gährungsfähige und in nicht gährungsfähige zu theilen. Zu ersteren rechnet man nur den Rohrzucker und den Traubenzucker, zu den letzteren den Milchzucker, Mannazucker und andere Zuckerarten. Dafs indessen der Milchzucker in Gährung übergehen kann, und dafs Stuten- und Kuhmilch leicht durch Gährung berauschende Getränke geben, wissen wir schon seit Pallas Reisen; in neuern Zeiten haben Schill und Hefs noch besondere Versuche mit dem krystallisirten Milchzucker angestellt, durch welche die Gährungsfähigkeit desselben von Neuem bewiesen worden ist. Der Milchzucker wird höchst wahrscheinlich durch die Gährungsmittel erst in Traubenzucker verwandelt, und dieser ist es, durch welchen die geistige Gährung bedingt wird. Diese Umwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker geschieht langsam, und selbst andere Substanzen, die nicht zu den Zuckerarten gerechnet werden, wie Stärkemehl und mehrere Gummiarten, in denen aber, wie im Zucker, der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt wie im Wasser enthalten ist, gehen durch Zusatz von stickstoffhaltigen Substanzen leichter in die geistige Gährung über, als der krystallisirte Milchzucker.

In keinem Lehrbuche wird indessen auf den grofsen Unterschied aufmerksam gemacht, der zwischen der Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers und des Traubenzuckers stattfindet, und doch ist dieser Umstand unstreitig von einem nicht geringen technischen Interesse. Es ist in der That auffallend, dafs man diesen Unterschied ganz übersehen hat, obgleich er doch so bedeutend ist, dafs man

Digitized by Google

dadurch bewogen werden könnte, den Rohrzucker zu den nicht gährungsfähigen Zuckerarten zu rechnen.

Nimmt man gleiche Gewichtstheile vom Traubenzukker und vom Rohrzucker, löst man sie in gleichen Mengen von destillirtem Wasser auf, und setzt zu beiden Auflösungen eine nur geringe, aber gleiche Menge von Ferment hinzu, so fängt die Auflösung des Traubenzukkers bei einer gewöhnlichen mittleren Temperatur im Sommer von 16° R. sehr bald an in Gährung überzugehen, während die des Rohrzuckers ganz unverändert bleibt. Während jene Gährung nach einigen Tagen vollständig vollendet seyn kann, kann die Auflösung des Rohrzuckers selbst nach mehreren Monaten noch unverändert geblieben seyn, wenn auch die Temperatur derselben bisweilen bis zu 20 und 30° R. erhöht wird.

Der Traubenzucker, der zu diesen Untersuchungen angewendet wurde, war vollkommen rein und von ganz weifser Farbe; der angewandte Rohrzucker war gute Raffinade. Es wurden bei diesen Versuchen zwei Loth von jeder Zuckerart in 10 Loth Wasser aufgelöst, und die Auflösungen mit ausgewaschener Bierhefe versetzt. Um gleiche Quantitäten von derselben anwenden zu können, war sie immer von derselben teigartigen Beschaffenheit. 2 kleine Theelöffel derselben wogen 1,57 Gramm, und gaben im Wasserbade getrocknet eine hornartige Masse von 0,27 Gramme Gewicht.

Diese Menge von Ferment war vollkommen hinreichend, um jene Auflösung von Traubenzucker sehr bald in Gährung zu versetzen, während sie die des Rohrzukkers auch nach einem Monat noch ganz unverändert liefs. Es mufste die sechsfache Menge von derselben Hefe hinzugefügt werden, um eine langsame Gährung in dieser Auflösung hervorzubringen. Wollte man beide Auflösungen, die des Traubenzuckers und die des Rohrzuckers, in gleicher Zeit in eine Gährung von ungefähr gleichem Gange bringen, so mufste zu letzterer Auflösung wenig-

Digitized by Google

stens sieben- oder achtmal mehr Ferment hinzugesetzt werden, als zu ersterer.

Roher, nicht raffinirter Rohrzucker (braune Moscovade) verhält sich wie Raffinade; auch er gährte im aufgelösten Zustande bei einem geringen Zusatz von Bierhefe nicht, und ging erst bei einem stärkeren in Gährung über.

Bei der Gährung des Rohrzuckers geht derselbe erst offenbar in Traubenzucker über, und die gröfsere Menge von Ferment, welche derselbe mehr als letzterer zur Gährung gebraucht, ist nöthig, um diese Umwandlung zu bewirken.

Die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers beruht also auf denselben Gründen, aus welchen Stärkmehl, viele Gummiarten und Milchzucker unter gewissen Umständen der Gährung unterworfen werden können. Sie verwandeln sich durch Einfluſs von mehreren Stoffen erst in Traubenzucker, und dieser ist es, durch welchen die geistige Gährung veranlafst wird.

Aber von allen Pflanzenstoffen, welche in Traubenzucker verwandelt werden können, ist unstreitig wohl der Rohrzucker der, bei dem diese Umwandlung am leichtesten und schnellsten geschieht. Deshalb wird die geistige Gährung durch ihn so leicht bedingt, dafs man ihn zu den gährungsfähigen Zuckerarten gerechnet hat. Er kann aber auf den Namen einer Substanz, die in geistige Gährung übergehen kann, nicht mehr Anspruch machen, wie Stärke, mehrere Gummiarten und selbst wie Milchzucker, bei denen freilich die Umwandlung in Traubenzucker und die daraus erfolgende geistige Gährung bei weitem schwerer und langsamer vor sich geht. Der Traubenzucker ist daher die einzige gährungsfähige Zukkerart, oder wohl die einzige Substanz überhaupt, welche durch Ferment in Kohlensäure und Alkohol zerfallen kann, und alle Stoffe, die in die geistige Gährung

Digitized by Google

übergehen können, müssen vor dieser die Umwandlung in Traubenzucker erlitten haben.

Einige Chemiker haben schon vermuthet, dafs bei der Gährung des Rohrzuckers derselbe dabei erst in Traubenzucker verwandelt werde [1]); aber meines Wissens sind darüber noch keine Versuche angestellt worden. Ich setzte eine Auflösung von gut raffinirtem Rohrzucker durch eine hinreichende Menge von ausgewaschener Bierhefe in Gährung; nachdem schon eine bedeutende Menge von Kohlensäuregas sich entwickelt hatte, unterdrückte ich die fernere Gährung durch Hinzufügung einer bedeutenden Menge von starkem Alcohol. Die filtrirte Auflösung gab nach Abdampfung einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er roch auffallend ähnlich dem Honig. Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, schwärzte er sich sogleich stark. Er enthielt also Traubenzucker, denn ein Syrup von Rohrzucker wird durch Kochen mit Kalilauge bekanntlich nicht geschwärzt.

Es folgt aus diesem Versuche, dafs bei der Gährung des Rohrzuckers derselbe erst in Traubenzucker verwandelt wird, wenn er zu gähren anfängt, und dafs diese Umwandlung nicht allmählig geschieht.

Liebig hat gefunden, dafs in dem Safte vieler Vegetabilien, welche Rohrzucker enthalten, wie in dem Ahorn- und Birkensafte, Ammoniak enthalten sei [2]). In dem Runkelrübensaft war die Gegenwart desselben schon lange bekannt. Vielleicht hat das Ammoniak im kohlensauren Zustande die Säure im Safte gesättigt, deshalb wohl den Rohrzucker gegen die Einwirkung der Säure geschützt, und verhindert, dafs derselbe sich in Traubenzucker verwandelt hat.

1) Liebig, in dessen Bearbeitung von Geiger's Handbuch der Pharmacie S. 812.

2) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie S. 72.

Digitized by Google

Denn wir finden, dafs in allen Obst- und Fruchtsäften, welche neben einem süfsen auch einen sauren Geschmack besitzen, Traubenzucker und nicht Rohrzukker enthalten ist. Es ist leicht möglich und wahrscheinlich, dafs der Zucker in denselben im Anfange als Gummi, oder vielleicht auch als Rohrzucker enthalten war, und dafs diese Substanzen durch die allmählige Einwirkung der Pflanzensäure in Traubenzucker verwandelt wurden. Traubenzucker kann in organischen Flüssigkeiten ohne Gegenwart von Säure enthalten seyn, wie z. B. diefs im diabetischen Harne der Fall ist. Enthält aber eine organische Substanz eine Säure und ist sie süfs, so kann der süfse Geschmack nur durch Traubenzucker herrühren.

Es scheinen besonders in den vegetabilischen Säften die nicht flüchtigen organischen Säuren die Erzeugung des Traubenzuckers zu befördern. Ich schliefse diefs daraus, dafs ich bei meinen Versuchen über die Gährungsfähigkeit des Rohrzuckers dieselbe durch keine Substanz leichter befördern konnte, als durch Weinstein, wie diefs vielleicht schon bekannt ist. Derselbe brachte schon eine Gährung in einer Auflösung von Rohrzucker hervor, zu welchem nur so viel Hefe gesetzt worden war, dafs dieselbe ohne Zusatz von Weinstein nicht in Gährung hätte übergehen können. 2 Loth Rohrzukker, in 10 Loth Wasser aufgelöst, mit 2 Theelöffeln Hefe von der oben angeführten Beschaffenheit versetzt, fingen an zu gähren, als ein Quentchen gepulverter gereinigter Weinstein hinzugesetzt wurde. Essigsäure und Schwefelsäure brachten diesen Erfolg nicht hervor.

X. *Versuche über die anziehende und abstoſsende Kraft in verschiedenen Entfernungen und über ihr Verhältniſs zu der unmittelbaren Tragkraft der Magnete;*

von Cramer,

Universitäts-Mechanicus in Kiel.

Ich habe mich zu diesen Versuchen einer sehr genauen sogenannten Brückenwaage bedient, deren Schalen bei der Bewegung immer in einer festen, parallelen Lage bleiben und die, obwohl man bis zu 500 Pfund darauf wägen kann, dennoch, wenn sie nur schwach, etwa bis zu 10 Pfd. belastet ist, noch bei einem Uebergewicht von $\frac{1}{2}$ Loth, einen Ausschlag von beinahe einer Linie giebt. An einer der Schalen, die aus einem geraden 2 Zoll dicken Brette bestehen, befestigte ich nun seitwärts einen hufeisenförmigen Magnet, dessen Pole nach oben gekehrt waren. Nachdem das Gleichgewicht hergestellt worden, wurde ein ähnlicher Magnet an ein solides Gestelle befestigt und die Waagen nun so gestellt, dafs die Magnete mit ihren ungleichnamigen Polen in genauer Berührung waren. Nachdem ich mich hiervon, so wie vom richtigen Stande der Waage gehörig überzeugt hatte, war es nun leicht die Tragkraft der Magneten durch behutsames und allmähliges Auflegen von Gewichten zu ermitteln. Es ist, nachdem die Pole getrennt worden, bei Wiederholung des Versuches jedoch zu beachten, dafs sie das Maximum des Gewichts, welches sie eben noch trugen, nie sogleich wieder tragen können, sondern dafs sie dazu immer noch kurze Zeit, etwa eine Minute lang in Berührung gewesen seyn müssen.

Um die anziehende Kraft in einer Reihe auf einander folgender, möglichst gleichförmig wachsender Entfer-

Digitized by Google

nungen zu prüfen, habe ich als Einheit derselben die Dicke eines Blattes Velin-Postpapier angenommen, wovon beiläufig 46 eine englische Linie oder 460 einen Zoll machen; ich schnitt mir von solchem Papier eine Anzahl Stücke und brachte diese nach und nach zwischen die Pole, so dafs ich eine Reihe Entfernungen von einer Papierdicke von 2, 3, 4, 5 etc. Papierdicken erhielt.

Ich habe auf diese Weise 4 Reihen von Versuchen angestellt, die erste mit 2 kleinen Magneten von einer Tragkraft von 104 Loth, die zweite mit 2 gröfseren Magneten von einer Tragkraft von 224 Loth, die dritte mit einem Magnet von 680 Loth Tragkraft an einem Anker von weichem Eisen, und die vierte wieder mit einem kleinen Magnet von 80 Loth Tragkraft, ebenfalls an einem Anker von weichem Eisen.

Man könnte freilich glauben, dafs das Papier bei dem sehr verschiedenen Druck, dem es ausgesetzt wurde, mehr oder weniger von seiner Dicke verloren hätte, und genug, um sehr bedeutende Abweichungen hervorzubringen, allein ich habe mich vom Gegentheil überzeugt, indem ich es einem Drucke von mehr als 20 Pfunden unterwarf und nach Aufhebung desselben, vollkommen dasselbe Resultat erhielt, wie vorher, so dafs man bei diesem Drucke das Papier noch als vollkommen elastisch betrachten kann. Auch habe ich in der Dicke der verschiedenen Blättchen keinen bemerkbaren Unterschied finden können.

Digitized by Google

Tragkraft = 104 Loth.

Entfernung.	Anziehungskraft.	Differenz.	Entfernung.	Anziehungskraft.	Differenz.
1.	44 Lth.		9.	4 Lth.	$\frac{1}{2}$
2.	24	20	10.	$3\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
3.	16	8	11.	3	$\frac{1}{2}$
4.	11	5	12.	$2\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
5.	$8\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	13.	$2\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
6.	7	$1\frac{1}{2}$	14.	$2\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
7.	$5\frac{5}{8}$	$1\frac{3}{8}$	15.	2	$\frac{1}{4}$
8.	$4\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{8}$			

Tragkraft = 224 Loth.

Entfernung.	Anziehungskraft.	Differenz.	Entfernung.	Anziehungskraft.	Differenz.
1.	148 Lth.		15.	$18\frac{1}{8}$	$1\frac{3}{8}$
2.	108	40	16.	$17\frac{1}{4}$	$\frac{5}{8}$
3.	84	24	17.	$15\frac{7}{8}$	$1\frac{3}{8}$
4.	64	20	18.	$15\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$
5.	54	10	19.	$14\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$
6.	45	9	20.	14	$\frac{5}{8}$
7.	40	5	21.	$13\frac{3}{8}$	$\frac{5}{8}$
8.	$36\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	22.	$12\frac{7}{8}$	$\frac{1}{2}$
9.	31	$5\frac{1}{2}$	23.	$12\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$
10.	28	3	.	.	
11.	25	3	.	.	
12.	23	2	.	.	
13.	$20\frac{5}{8}$	$2\frac{3}{8}$	46=	.	
14.	$19\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{8}$	$\frac{1}{10}$ Zoll.	$6\frac{1}{2}$	

Tragkraft = 680 Loth.

Entfernung.	Ausschlagskraft.	Differenz.	Entfernung.	Ausschlagskraft.	Differenz.
1.	475 Lth.		15.	69 Lth.	4½
2.	355	120	16.	55½	4½
3.	267	88	17.	51¼	4
4.	215	52	18.	47¼	4
5.	184	31	19.	44¼	3
6.	152	32	20.	41¼	3
7.	130	22	21.	39¼	2
8.	116	14	22.	37¼	2
9.	103	13	23.	35	2¼
10.	92	11	·	·	
11.	84	8	·	·	
12.	76	8	·	·	
13.	70	6	46 m.	·	
14.	64¼	5¾	¼ Zoll.	13¼	

Tragkraft = 80 Loth.

Entfernung.	Ausschlagskraft.	Differenz.	Entfernung.	Ausschlagskraft.	Differenz.
1.	32 Lth.		9.	3¾ Lth.	1
2.	21	11	10.	2¾	1
5.	14	7	11.	2¼	¾
4.	11	3	12.	2	¼
5.	8¾	2¼	13.	1¾	¼
6.	6¾	2	14.	1¾	¼
7.	5¼	1¼	15.	1¼	¼
8.	4¼	1			

Man sieht nun, wenn man diese Reihen betrachtet:

1) dafs schon in einer sehr kleinen Entfernung ein bedeutender Theil der Tragkraft verloren geht, weniger jedoch verhältnifsmäfsig bei einer gröfseren Tragkraft, als bei einer kleineren.
2) dafs, innerhalb der Gränzen dieser Versuche wenigstens, die magnetische Anziehungskraft keineswegs abnimmt in dem umgekehrten Verhältnifs des Quadrats der Entfernungen, (sehr natürlich P.) sondern vielmehr noch in einem geringeren Verhältnisse wie das umgekehrte der Entfernungen selbst.

Es herrscht jedoch in diesen Reihen unter einander so wenig Uebereinstimmung, und selbst die Glieder jeder einzelnen Reihe nehmen so unregelmäfsig ab, dafs es nicht möglich scheint, ein bestimmtes, allgemeines Gesetz daraus abzuleiten. Diese Gesetzlosigkeit ist mir eben so unerwartet als räthselhaft, indem ich sie nicht einer Ungenauigkeit in dem Verfahren bei den Versuchen zuschreiben kann, welches an sich so einfach ist, und worauf alle mögliche Mühe und Sorgfalt von mir verwandt wurde.

Ich habe endlich noch versucht, die Repulsivkraft zu bestimmen, indem ich bei der ersten und zweiten Reihe der Versuche die Magnete mit ihren gleichnamigen Polen gegen einander stellte.

Ich fand sie in der That, wie es sich erwarten liefs, sehr klein; im ersten Fall, da die Tragkraft 104 Loth, betrug sie in einer Entfernung von ungefähr $\frac{1}{3}$ Linie, wo sie sich am stärksten äufserte, nur $\frac{1}{8}$ Loth, und einander näher gebracht, zogen die Magnete einander an. Im zweiten Fall, bei etwas mehr als der doppelten Tragkraft, nämlich von 224 Loth, wurden die Magnete mit der siebenfachen Kraft, oder mit $\frac{7}{8}$ Loth zurückgestofsen, und zwar in einer Entfernung von einer halben Linie, deren Verminderung sogleich Anziehung zur Folge hatte.

Digitized by Google

XI. *Ueber kräftige Elektro-Magnete mit grofsen und sehr kleinen Hufeisen;*
von C. H. Pfaff in Kiel.

So lange die Hoffnung existirt, den Elektro-Magnetismus als bewegendes Princip im Grofsen in Anwendung zu bringen, und ohne Zweifel ist diese Hoffnung wohl begründet, werden Versuche zur Bestimmung der günstigsten Umstände zur Erzeugung kräftiger Elektro-Magnete stets einiges Interesse einflöfsen. Mit Ausnahme der kräftigen Elektro-Magnete, welche die Americaner Henry und Dr. Ten-Eyck beschrieben haben, und von denen der stärkste eine Tragkraft von 2063 Pfd. hatte, während sein eigenes Gewicht 60 Pfd., die Länge 30″ und die Dicke 3″ betrug, sind mir keine Elektro-Magnete, welche durch Physiker in Europa beschrieben worden wären, bekannt geworden, deren Tragkraft 600 Pfd. überstiegen hätte[1]). Durch unsern geschickten Universitäts-Mechanicus Cramer befinde ich mich in dem Besitze eines Elektro-Magneten, dessen Tragkraft nicht nur nahe an 900 Pfd. bei Anwendung der kräftigsten Voltaischen Apparate, die mir zu Gebote stehen, steigt, sondern was für mich die *Hauptsache* ist, ich besitze einen Apparat, durch dessen Hülfe mit grofser Leichtigkeit vergleichende Versuche über die Tragkraft dieses kräftigen Electro-Magneten unter mannichfaltig abgeänderten Umständen und zwar bis zur Bestimmung von Unterschieden von 0,001, ja von 0,0005 der gröfsten Tragkraft angestellt werden können.

Dieses Instrument ist im Durchschnitte in Fig. 11 Taf. IV dargestellt. Es besteht aus einem sehr massiven hölzernen Gestelle, und zwar aus einem sehr starken horizontalen Brette *EE*, in welches ein sehr starker verti-

1) Der von Joule (Ann. Bd. LI S. 376) konnte dem Verfasser noch nicht bekannt seyn. P.

Digitized by Google

caler Pfeiler *BB* fest eingekeilt und durch den Strebepfeiler *F* noch mehr befestigt ist. Dieser verticale Pfeiler trägt sowohl den Elektro-Magneten, als den Besemer, durch welchen die Kraft des Elektro-Magneten gemessen wird. Vor dem längeren Pfeiler *BB* ist noch ein kürzerer Pfeiler *LL* in das Bodenbrett eingelassen, welcher sich oben in einem Klotz endigt, auf welchem der Anker, der angezogen werden soll, aufruht. Der verticale Pfeiler hat ungefähr in seiner halben Höhe einen Einschnitt, durch welchen der Besemer durchgeht und seinen Spielraum hat. Der Besemer *AC*, aus einer sehr dicken Stange von Eisen bestehend, hat zwei Ruhepunkte, und wirkt gleichsam in einer Rücksicht, oder in einer Lage, als ein ungleicharmiger doppelarmiger Hebel, in einer andern Lage als ein einarmiger Hebel. Von dem Hauptpfeiler geht nämlich eine doppelte *Gabel X, X'* aus, die vermittelst einer starken Schraube, die durch den Pfeiler hindurchgeht, und einer Schraubenmutter in diesem Pfeiler unverrückbar befestigt ist. Die beiden Stücke der untern Gabel dienen mit ihrer Aushöhlung den Besemer an den untern Schärfen seiner Zapfen aufzunehmen, wie er in Ruhe ist, und nicht vom Magnet vermittelst des *Ankers*, der sich unten an ihn anstemmt, in die Höhe gezogen wird; die beiden Stücke der obern Gabel dienen mit ihren nach unten gekehrten Aushöhlungen den obern Schärfen der Zapfen des Besemers zum *Stützpunkte*, wenn derselbe durch den Elektro-Magneten aufwärts gezogen wird. Der Besemer selbst nimmt an Dicke zu nach dem Orte seiner Unterlage, ist daselbst unter einem von einem rechten Winkel nur wenig abweichenden stumpfen Winkel abwärts gebogen, und setzt sich auf der andern Seite des Einschnitts in einen dünnern kurzen Arm *R* fort, an welchem ein Gegengewicht *C* hängt, das zusammen mit dem kurzen Arme, mit dem längeren Arme und dem an ihm unten anhängenden Brettchen und mit dem Gewichte des Ankers, wenn blofs dieses

Digitized by Google

ser angezogen wird, im Gleichgewichte ist. An der Stelle wo der gekrümmte Theil des Besemers abwärts geht, befindet sich unmittelbar vor der Biegung des Besemers an seiner unteren Fläche MY der Quere nach ein abgerundeter Streifen, gleichsam eine *Rippe*, hervorragend, an welchen sich, wie an eine Stützlinie, der *Anker*, wenn er durch den Magnet in die Höhe gezogen wird, anstemmt, und seine Kraft, abhängig von der Anziehung des Elektromagneten, ausübt.

Dieser Anker ein Parallelepipedon von weichem Eisen, ruht auf einer Messingplatte auf einem viereckigen Klotze, in welchem sich der Pfeiler L endigt, welcher durch das Querstück O an den Hauptpfeiler BB befestigt ist. Jene Messingplatte, auf welcher der Anker aufruht, wird durch einen Hebel parallel mit sich selbst in die Höhe gehoben, und dadurch der Anker dem Besemer und Elektromagneten hinlänglich genähert, um von demselben angezogen zu werden. Denn wenngleich der Anker in seiner Ruhelage nur wenig mehr als $\frac{3}{4}$ Zoll von dem unteren Ende der Schenkel des Elektromagneten entfernt ist, so ist derselbe, *selbst bei einer Tragkraft* von 900 Pfunden, nicht im Stande, ihn aus dieser Entfernung anzuziehen, sondern der Anker mufs vermittelst jenes Hebels, welcher die Messingplatte hebt, demselben erst genähert werden. Es ist einleuchtend, dafs der Anker stets auf gleiche Weise den Schenkeln des Elektromagneten genähert wird, und in immer gleicher Lage gegen die *Rippe* des *Besemers*, an die er sich dann anstemmt, gelangt. Von dem Hauptpfeiler BB geht an seinem oberen Ende eine Art von Gabel P aus, auf welcher der Elektromagnet MM stets auf eine gleiche Weise aufruht, und mit seinen Schenkeln unterhalb den Besemer umfafst, und daselbst den Anker an seinen beiden Enden, die über den Besemer hinausragen, anzieht, und in die Höhe zieht, wobei sich dann der Anker mit seiner Längenaxe an die Rippen des Be-

Digitized by Google

semers anstemmt. Sobald diese Anziehung stattfindet, und folglich der Anker den Besemer aus seiner ursprünglichen Lage *aufwärts* bewegt, der sich nun mit den oberen Schärfen XX an die Höhlungen der oberen Gabel anstemmt, wird das Maafs der Tragkraft des Elektromagneten seyn:

1) Das ganze Gewicht des Besemers mit seinem Gegengewichte C, das in allen Fällen dasselbe bleibt, und das Gewicht des Ankers selbst, die zusammen $28\frac{1}{4}$ Pfund ausmachen.

2) Das Gegengewicht, welches auf das Brettchen N gelegt wird, und das mit einem zehnfachen Momente wirkt, da seine Entfernung vom Stützpunkte XX 10 Mal so grofs ist, als die Entfernung der Rippe Y von jenem Stützpunkte, gegen welchen der Elektromagnet in *senkrechter Richtung* seine Kraft ausübt. Würden also z. B. 10 Pfd. nöthig seyn, um den Anker loszureifsen, so wäre das Maafs der Tragkraft $10\times10=100+28\frac{1}{4}$ Pfd. $=128\frac{1}{4}$ Pfund.

Der *grofse Elektromagnet* selbst ist so eingerichtet, um den Einfluſs mannichfaltig abgeänderter Umstände auf seine Tragkraft bestimmen zu können. Es ist derselbe ein Hufeisen von weichem Eisen, dessen äufsere Länge 3 F. 4 Z. rheinländisch, und dessen mittlere Länge 3 F. $2\frac{7}{12}$ Z. beträgt, der cylindrisch ist, von einem Durchmesser von 1 Zoll $11\frac{8}{20}$ Linien, also, verglichen mit dem amerikanischen Elektromagneten, von einem in dem Verhältnisse von etwa 2 zu 3 kleinerem Durchmesser, von einem Gewichte von 32 Pfund; die innere Entfernung der Schenkel von einander ist 2 Zoll $11\frac{1}{2}$ Linien rheinländisch. Dieser Elektromagnet war mit 60 Fufs Kupferdraht von einer Dicke von $2\frac{8}{20}$ Linien rheinl., wovon 10 Fufs ein Pfund wogen, so umwickelt, dafs man den elektrischen Strom entweder durch die ganze Länge hindurchgehen lassen konnte, oder auch getheilt nach aliquoten Theilen von 6. Der ganze Draht war näm-

lich in sechs Abtheilungen getheilt, jede von 10 Fufs Länge, wovon drei den einen Schenkel, drei den andern Schenkel umkreisten; jede Abtheilung hatte an jedem ihrer Enden ein Kupfernäpfchen, das mit Quecksilber gefüllt war, und durch welche vermittelst Kupferdrähte je eine Abtheilung mit der andern, oder unmittelbar mit den Metallplatten des spiralförmigen Elektromotors in Verbindung gesetzt werden konnte. Wurden also z. B. die Kupfernäpfchen am unteren Ende jeder Abtheilung durch hinlänglich lange und dicke Kupferdrähte, die in das an der Kupferplatte angelöthete geräumige Kupfernäpfchen eingetaucht waren, mit dessen Kupferplatte, und eben so die oberen Enden vermittelst ihrer Kupfernäpfchen und Kupferdrähte mit der Zinkplatte in Verbindung gesetzt, so ging in diesem Falle nur der sechste Theil des Stromes durch jede Abtheilung, während, wenn das eine Näpfchen jeder Abtheilung mit dem daran gränzenden Näpfchen der darauf folgenden Abtheilung in Verbindung gesetzt wurde, der ganze ungetheilte Strom durch den ganzen Draht ging, wobei aber nicht aufser Acht gelassen werden darf, dafs wegen des vermöge der gröfseren Länge verhältnifsmäfsig gröfseren Leitungswiderstandes in dem letzteren Falle der Strom im Ganzen schwächer seyn mufste, wobei jedoch begreiflich nicht blofs das Verhältnifs des verschiedenen Leitungswiderstandes in den Drähten, sondern das Verhältnifs desselben gegen den *ganzen Leitungswiderstand* [1]) in Betracht gezogen werden mufs.

Es leuchtet ein, dafs diese Einrichtung des Elektromagneten zugleich in Stand setzte, die Wirkung des Stromes auf verschiedene Theile seiner Längenausdehnung zu untersuchen. Die in den nachfolgenden Versuchen angewandten Elektromotoren waren die bekannten *Spiralen* von Zink und Kupfer, von einer Oberflä-

1) Vergleiche Vorsselman de Heer in Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 89.

Digitized by Google

che von etwas mehr als $1\frac{1}{5}$ Quadratfufs, nämlich 176 Quadratzoll für jede Platte, die Flüssigkeit mit $\frac{1}{15}$ Säure, halb aus concentrirter Schwefelsäure, halb aus doppeltem Scheidewasser, gesäuertes Wasser.

Die Zahlen 1 bis 6, die sich auf die einzelnen Abtheilungen der Drahtspirale beziehen, sind so zu verstehen, dafs die Zahl 1 sich auf die erste Abtheilung an dem Endé des einen Schenkels bezieht, und die auf einander folgenden Abtheilungen nach der Folge dieser Zahlen bezeichnet werden, so dafs also z. B. die Zahlen 2 und 5 die beiden Abtheilungen bezeichnen, welche die Mitte eines jeden Schenkels umgeben.

Die erste Reihe von Versuchen wurde mit dem Elektromagneten angestellt, so lange die Endflächen der Schenkel eben waren, sie den Anker mit ihrer ebenen Fläche anzogen, und an der ebenen Fläche desselben hafteten. Zu einer zweiten Reihe von Versuchen wurden die Endflächen des Elektromagneten abgerundet, so dafs sie gleichsam nur in einer *Tangente* des Kreisbogens mit der Ebene des Ankers in Berührung kamen, und man wird mit Erstaunen sehen, in welchem Grade die Tragkraft dadurch erhöht wurde.

1) Versuche bei ebenen Flächen der Pole des Elektro-Magneten.

1) Eine Spirale brachte als Maximum eine Tragkraft von $298\frac{1}{4}$ Pfunden hervor.

2) Zwei Spiralen als ein Elektromotor mit doppelter Oberfläche: Maximum der Tragkraft $368\frac{1}{4}$ Pfund.

3) Drei Spiralen als ein Elektromotor von dreifacher Oberfläche: Maximum der Tragkraft $488\frac{1}{4}$ Pfund.

4) Drei Spiralen als eine kleine Säule von drei Elektromotoren angewandt, von denen jeder mit einfacher Oberfläche wirkte: Maximum der Tragkraft $308\frac{1}{4}$ Pfund.

Digitized by Google

5) Eine Spirale, und den Strom nur durch die Hälfte der Abtheilungen, d. h. durch die Abtheilungen eines einzelnen Schenkels, geleitet: Tragkraft $88\frac{1}{4}$ Pfund.

6) Eine Spirale und den Strom durch die Abtheilungen 1, 5 und 6 geleitet: Tragkraft $58\frac{1}{4}$ Pfund.

7) *Drei Spiralen* zu *einer* vereinigt mit dreifacher Oberfläche, den Strom, statt durch den ganzen Draht im Zusammenhange durchgeleitet, durch jede Abtheilung abgesondert durchgeführt, so dafs jede nur $\frac{1}{6}$ des Stromes aufnahm: Tragkraft war $98\frac{1}{4}$ Pfund!

8) Eine Spirale und den Strom auf dieselbe Weise durchgeleitet, etwas über $28\frac{1}{4}$ Pfund.

9) Eine Spirale, und den Strom durch die Abtheilungen 1 und 6 geleitet, so dafs jede Abtheilung die Hälfte erhielt, sie demnach nicht unter einander im Zusammenhange standen: Tragkraft $98\frac{1}{4}$ Pfund.

10) Den Strom auf dieselbe Weise durch die zwei mittleren Abtheilungen 2 und 5 geleitet: Tragkraft $88\frac{1}{4}$ Pfund.

11) Den Strom durch die Abtheilungen 3 und 4 eben so geleitet: Tragkraft $78\frac{1}{4}$ Pfund.

12) Als die Tragkraft, die, bei Anwendung von drei Spiralen als drei Elektromotoren, im Anfange $298\frac{1}{4}$ Pfd. betragen hatte, nach längerer Schliefsung sehr abgenommen hatte, betrug die Tragkraft bei unveränderter Flüssigkeit noch $228\frac{1}{4}$ Pfd., als alle drei Elektromotoren zu einem einzigen von dreifacher Oberfläche vereinigt wurden, und als 150 Pfd. abgenommen und nun die Kette geöffnet wurde, trug der Elektromagnet noch $78\frac{1}{4}$ Pfd.

In einem andern ähnlichen Versuche, in welchem die Tragkraft $228\frac{1}{4}$ Pfd. betrug, trug der Elektromagnet, nachdem 100 Pfd. abgenommen waren, die übrigen $128\frac{1}{4}$ Pfd. nach geöffneter Kette auch noch nach 24 Stunden.

13) Drei Spiralen als drei Elemente gebraucht, den Strom durch die sechs Abtheilungen, jede für sich, geleitet, so dafs jede der Abtheilungen nur $\frac{1}{6}$ des Stromes

erhielt, trug der Elektromagnet nicht einmal den Anker mit dem Besemer, also nicht einmal 28½ Pfd.

14) Wurde der Strom dieser drei Spiralen durch je zwei einander gegenüberstehende Abtheilungen geleiteitet, so dafs diese mit einander im Zusammenhange standen, so trug der Elektromagnet nicht einmal den Besemer mit dem Anker.

II. Versuche bei abgerundeten Flächen der Enden der Schenkel des Elektromagneten.

15) Eine Spirale, den Strom durch den ganzen Draht geleitet: Tragkraft 618¼ Pfd.!

16) Zwei Spiralen als *eine* (doppelte Oberfläche): Tragkraft 878¼ Pfd.!!

17) Drei Spiralen als eine (dreifache Oberfläche): Tragkraft 818¼ Pfd.

18) Dieselben drei Spiralen als drei Elektromotoren (als kleine Säule) verwandt, erregten nur eine Tragkraft von 568¼ Pfd.

19) In wiederholten Versuchen erregten zwei Spiralen, als ein Element verwandt, eine gröfsere Tragkraft als drei solche Spiralen zu einem Elemente, und diese nun stärker als vier zu einem Elemente vereinigt, nach folgenden Zahlen: 728¼ Pfd., 668¼ Pfd., 648¼ Pfd.

III. Versuche mit sehr kleinen Elektromagneten.

Um das Verhältnifs der zu erzeugenden Tragkraft gegen die Masse des Elektromagnets einigermafsen durch Versuche zu bestimmen, wurden nun auch Versuche mit Elektromagneten von einem sehr kleinen Kaliber angestellt.

20) Ein Elektromagnet von dickem Eisendrahte, nur ⅜ Loth schwer, mit Seide, und darüber nur mit einer doppelten Schraube von dünnem Eisendraht umwickelt, trug, unter dem Einflusse der drei Spiralen als drei Ele-

Digitized by Google

mente (kleine Säule), $3\frac{1}{2}$ Pfd., also das *Dreihundertfache* seines Gewichts.

21) Wurden dagegen dieselben drei Spiralen zu einer Oberfläche vereinigt (ein Elektromotor mit dreifacher Oberfläche), so trug der Elektromagnet nur $2\frac{1}{2}$ Pfd., also nur etwas über das 213fache seines Gewichts.

22) Ein nur 24 Gran wiegender, zum Hufeisen gebogener, mit doppelter Schraube von Eisendraht umwikkelter Eisendraht trug, unter dem Einflusse der drei Spiralen als drei Elemente, 18 Loth, also das 180fache seines Gewichtes; dabei waren der Elektromagnet und der umwickelnde Eisendraht sehr heifs geworden.

23) Ein ähnlicher Elektromagnet nur $\frac{6}{8}$ Loth schwer, dessen Pole nur $\frac{1}{2}$ Linie von einander abstanden, trug, unter dem Einflusse der drei Spiralen als drei Elemente, $3\frac{1}{2}$ Pfd., also etwas mehr als sein 147faches Gewicht.

24) Derselbe Elektromagnet, unter dem Einflusse eben dieser drei Spiralen zu *einer* (ein Element mit dreifacher Oberfläche) vereinigt, trug nur $2\frac{1}{2}$ Pfd.

Resultate.

1) Die Tragkraft der Elektromagnete mit ihrer Masse verglichen, bei gleicher Stärke des elektrischen Stromes, steht einigermafsen im umgekehrten Verhältnisse ihrer Masse. Sollte nicht die Structur, das mehr fasrige Gewebe der Eisendrähte, an ihrem so grofsen Uebergewichte an Tragkraft über die *dicken* Eisenstangen von mehr körnigem Gewebe wesentlichen Antheil haben?

2) Bei Umwicklung der grofsen Elektromagnete mit einem Kupferdrahte von sehr bedeutender Dicke, wo der Leitungswiderstand gegen denjenigen der Elektromotore als beinahe verschwindend zu betrachten ist, wird durch die Vermehrung der Zahl der Elemente bei unveränderter Oberfläche der einzelnen nichts, dagegen durch Vergröfserung der Oberfläche bis zu einer gewis-

sen Gränze viel gewonnen. Bei den kleinen Elektromotoren mit Schrauben von dünnem Drahte, wo der Leitungswiderstand gegen denjenigen im Elemente schon ein merkliches Verhältnifs hat, mufs sich die Sache gerade umgekehrt verhalten, wie auch die Versuche bewiesen haben.

3) Die so geringe Tragkraft des grofsen Elektromagneten in dem Falle, wenn der Strom getheilt durch die sechs Abtheilungen der Drahtspirale ging, verglichen mit der Tragkraft, wenn der Strom durch den ganzen Draht als ein Continuum ging, erklärt sich leicht aus den allgemeinen Gesetzen des Einflusses des Leitungswiderstandes auf die Stärke des Stromes. Nach den Versuchen 3 und 7 war das Verhältnifs $= 98\frac{1}{4} : 488\frac{1}{4}$ also ungefähr $= 1 : 5$. Wäre der Strom in beiden Fällen gleich stark gewesen, so hätte das Verhältnifs der Tragkräfte $= 1 : 6$ seyn müssen, weil in dem ersteren Falle nur $\frac{1}{6}$ der Elektricität auf jeden Querschnitt des Elektromagneten wirken konnte. Das Verhältnifs 1 : 5 zeigt uns demnach an, in welchem Verhältnisse die Stärke des Stromes dadurch zugenommen hat, dafs derselbe in der Schraube einen sechs Mal kürzeren Weg zurückzulegen hatte. Diese Verminderung des Leitungswiderstandes ist aber begreiflich nicht durch das Verhältnifs der Leitungswiderstände in dem Drahte in beiden Fällen an und für sich, sondern nur im Verhältnisse zum Leitungwiderstande im Elemente zu bestimmen, woraus sich dann von selbst ergiebt, dafs um so mehr durch die Theilung des Stromes verloren geht, je mehr der Leitungswiderstand im ganzen Drahte gegen denjenigen des Elektromotors verschwindet.

4) Räthselhaft bleibt es bis weiteres, wie nach 16 und 17 bei Vergröfserung der Oberfläche eines einfachen Elements die *Tragkraft* des Elektromagneten nicht nur nicht weiter zunahm, sondern vielmehr abnahm. Da es schwer hielt, bei Wiederholung der Versuche alle

Digitized by Google

Umstände wieder gleich darzustellen, so müssen diese Versuche mit gröfster Sorgfalt wiederholt werden, so wie ich denn auch, sobald ich Mufse habe, diese Versuche nach anderen hiebei in Betracht kommenden Gesichtspunkten ausdehnen werde, da der mir zu Gebote stehende Apparat erlaubt, mit Leichtigkeit kleine Unterschiede der Tragkräfte zu bestimmen.

5) Auffallend bleibt noch die Verstärkung der Tragkraft bis zum Doppelten durch Abrundung der Flächen an den Enden der Schenkel des Hufeisens. Es ist bereits von einigen Physikern bemerkt worden, dafs ein abgerundeter Anker stärker angezogen wird, als ein eben abgeschliffener Anker. Da man nicht wohl annehmen kann, dafs bei ebenen Flächen die Anziehung der einen Hälfte nach ihrer Seite hin die Anziehung der andern Hälfte nach sich selbst hin schwächt, vielmehr aus allen Anziehungen der ganzen Ebene eine resultirende entsteht, die in ihre Mittellinie fällt, welche eben mit der Scheiteltangente der Abrundung zusammenfällt, so möchte ich den Grund dieser Verstärkung mehr darin suchen, dafs diese Mittellinie bei Abrundung näher an den Magnet (oder umgekehrt der abgerundete Magnet an den Anker) angezogen werden kann. Würde z. B. die Entfernung nur von $\frac{1}{100}$ bis auf $\frac{1}{300}$ Linie abnehmen, so würde die Tragkraft bereits um die Hälfte zugenommen haben.

Ich habe oben bemerkt, dafs auch bei Erregung der grofsen Tragkräfte von 700, 800 bis beinahe 900 Pfunden der Anker, der um etwa 1 Zoll vom Elektromagneten entfernt war, doch noch nicht angezogen wurde, sondern durch Erhebung der Platte seiner Unterlage durch einen Hebel demselben erst genähert werden mufste. In dieser Hinsicht, so wie überhaupt für die Theorie des Magnetismus, scheinen mir nun die vorhergehenden Versuche des hiesigen Hrn. Universitäts-Mechanikus Cramer einige Aufmerksamkeit zu verdienen; dafs übrigens

in diesen Versuchen die zurückstofsende Kraft der gleichnamigen Pole der Magnete mit einem so geringen Werthe auftritt, wird bei näherer Ueberlegung nicht auffallend erscheinen [1]).

XII. *Eine thermo-elektrische Beobachtung.*

(Aus einem Briefe von Hrn. Hofr. Muncke.)

— Neulich zeigte mir ein Fremder einen närrischen Versuch. Man bringe eine Stange Wismuth mit dem einen Drahtende eines Thermomultiplicators in Berührung (festhaltend), eine Stange Antimon auf gleiche Weise mit dem anderen Ende — ich habe sie blofs mit den Fingern festgehalten. Berührt oder stöfst man mit dem Wismuth auf das Antimon, so bewegt sich die Nadel, — es sey östlich; reibt man dagegen, so bewegt sie sich westlich. Die Sache ist seltsam und verdient Beachtung; es fehlte mir aber an Zeit, den rohen Versuch auszuarbeiten. —

[Derselbe Versuch ist mir von Hrn. Wartmann aus Lausanne, bei seiner neulichen Anwesenheit in Berlin, gezeigt worden, und ich habe mich seitdem mehrfach von seiner Richtigkeit überzeugt. Die Erklärung desselben dürfte indefs ziemlich einfach seyn. Wenn man respective das Antimon und das Wismuth mit den Fingern gegen die Enden des Galvanometers drückt, so sind die Stellen, wo die Finger ruhen, wärmer als die, worin man Antimon und Wismuth einander berühren läfst; reibt man dagegen die beiden Metalle auf einander, so wird diese Berührungsstelle wärmer als diejenigen, welche man mit den Fingern drückt. Der Temperaturunterschied wechselt also das Zeichen, und damit nothwendig der Strom auch seine Richtung. *P.*]

1) Vergl. übrigens die Arbeiten von Jacobi und Lenz. Annalen, Bd. XXXXVII S. 225 und 401, und Bd. LI S. 358. *P.*

Digitized by Google

XIII. *Notiz über das elektrische Lufthermometer; von Peter Riefs*

Der Zweck dieses Instruments ist, Elektricität in Funkenform oder in metallischen Leitern verbreitet durch eine Luftmasse zu führen, die durch eine Flüssigkeit gesperrt ist. Bringt der Durchgang der Elektricität mittelbar oder unmittelbar eine Temperaturänderung in der Luftmasse hervor, so mufs diese ihr Volumen und die Flüssigkeit ihren Stand ändern. — Das erste Instrument dieser Art ist von Kinnersley im Jahre 1761 angegeben worden [1]). Es besteht aus einem vertical gestellten Glascylinder (Taf. IV Fig. 1), 11 Zoll hoch 1 Zoll weit, der an beiden Enden mit einem Metalldeckel luftdicht geschlossen ist. Durch die untere Fassung geht ein Draht hindurch, der innerhalb des Cylinders mit einer Kugel endigt und mittelst einer Schraube beliebig erhöht werden kann. An der oberen Fassung ist entweder ein ähnlicher Draht mit einer Kugel unverrückbar befestigt, oder auch ein kurzer Metallhaken (Fig. 2), an welchem ein dünner Draht angehängt und durch ein Gewicht gespannt wird, das die untere Kugel berührt. In die obere Fassung ist ferner eine an beiden Enden offene Glasröhre eingekittet, die nahe bis zum Boden des Cylinders reicht. Es wird eine gefärbte Flüssigkeit in den Cylinder gegossen, und durch Einblasen von Luft bis zu einem markirten Punkt des frei stehenden Theils der Röhre getrieben. Die Verrückung der Flüssigkeit in der Röhre über diesen Punkt zeigt sodann die Volumenänderung der abgesperrten Luft. — Kinnersley bewiefs mit diesem einfachen Instrumente

1) Franklin, *Experiments and Observat. 5th edit. p.* 396.

Digitized by Google

die merkwürdige Thatsache, dafs die Elektricität eine merkbare Wärme erregt, wenn sie durch hinlänglich *dünne* Metalldrähte, feuchte Schnüre, Grashalme hindurchgeht, welche Leiter ihrem Durchgange einen bedeutenden Widerstand entgegensetzen; er erklärte hierdurch, dafs der Blitz die Spitze eines Degens schmelzen könne, ohne den übrigen viel dickeren Theil der Klinge zu erwärmen, und widerlegte so die irrige Ansicht, die Franklin über kalte Schmelzung durch den Blitz aufgestellt hatte.

Beccaria hat mehre elektrische Luftthermometer beschrieben [1]); das einfachste: eine horizontale, an einem Ende geschlossene Glasröhre mit durchgehenden Drähten, deren offenes Ende durch einige Tropfen rothen Weins gesperrt ist; ferner ein gewöhnliches Heberbarometer in dessen kürzerem, luftdicht geschlossenen Schenkel die Drähte befindlich sind, welche die elektrische Entladung bewirken, und endlich das Fig. 3 Taf. IV abgebildete Instrument. Diefs Thermometer ist, wie man sieht, dem Kinnersley'schen ähnlich, hat aber vor diesem den Vorzug, dafs der Luftraum mit den Drähten von der Flüssigkeit getrennt und der Stand der letzteren an allen Stellen der Beobachtung zugänglich ist. Beccaria hat diese Vorrichtung schon 1764 in einer dem Herzoge von York gewidmeten Schrift angegeben, wie er behauptet, unabhängig von Kinnersley; seine damit angestellten Versuche sind indefs weit beschränkter als die des letzteren, da sie nur die Ausdehnung der Luft bei durchschlagenden Funken betreffen, und die elektrische Erwärmung von dünnen Drähten übergehen.

Dem Kinnersley'schen Thermometer ist später eine bequemere Form gegeben worden [2]); (Taf. IV Fig. 4), die Thermometerröhre communicirt durch ein horizonta-

1) *Elettricismo artificiale. Torino* 1772. *p.* 229.

2) Saxtorph, Elektricitätslehre. Kopenhagen 1803. S. 417.

Digitized by Google

les Rohr mit dem Cylinder; statt der oberen Kugel im Cylinder kann eine Klemme eingeschraubt werden, um einen bis zur unteren Kugel hinabreichenden dünnen Draht in dem gesperrten Luftraume auszuspannen. In dieser Gestalt ist das Instrument bis auf die neueste Zeit in den Sammlungen physikalischer Apparate aufbewahrt worden, ohne dafs es zu irgend erfolgreichen Versuchen angewendet worden wäre.

Snow Harris hat das Verdienst, neuerlich die Aufmerksamkeit wieder auf das elektrische Lufthermometer gelenkt und demselben einige Verbesserungen gegeben zu haben [1]). Er nahm statt des Cylinders eine ungefähr dreizöllige Glaskugel, an deren Hals eine Metallfassung gekittet ist, mittels welcher sie auf einen gleichfalls mit einer Fassung versehenen Glasbecher luftdicht aufgeschraubt wird (Taf. IV Fig. 5). Dieser Becher enthält die gefärbte Flüssigkeit, und steht durch ein horizontales Glasrohr mit der senkrecht auf einer Skale befestigten Thermometerröhre in Verbindung. Der dünne Metalldraht, welcher der elektrischen Entladung ausgesetzt werden soll, ist horizontal in der Thermometerkugel ausgespannt, zu welchem Ende dieselbe an zwei diametralen Stellen geöffnet und mit aufgekitteten durchbohrten Fassungen mit vorspringendem Halse versehen ist (Taf. IV Fig. 6). Nachdem der Draht durch die Oeffnungen gezogen und daselbst mittels Holzpflöcken befestigt ist, werden die Fassungen durch aufgeschraubte Kugeln luftdicht geschlossen, welche bei dem Versuche durch Drähte mit den Belegungen einer Batterie in Verbindung gesetzt werden. Die Schraube *i* verschliefst eine dritte Oeffnung der Glaskugel, und gewährt die Bequemlichkeit, jederzeit den Normalstand der Flüssigkeit in der Thermometerröhre wieder herstellen zu können.

Kinnersley hat sein Lufthermometer nur als Anzeiger der Erwärmung gebraucht, Harris hingegen wen-

1) *Philosoph. Transact. f.* 1827, *p.* 19.

Digitized by Google

det es an, diese Erwärmung zu messen. Er suchte nämlich mit dem Instrumente die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle zu bestimmen, die er umgekehrt proportional der Erwärmung annahm, welche Drähte gleicher Dimension durch eine bestimmte elektrische Entladung erfahren [1]). Harris hat sich indefs die Theorie des Instrumentes nicht klar gemacht, da er überall die Erwärmung der Drähte den beobachteten Thermometeränderungen proportional setzt, welches Verfahren, wie man leicht sieht, bei allen angewandten Metallen und Legirungen dasselbe specifische Gewicht und dieselbe Wärmecapacität voraussetzt.

Ich habe mich bei Wärmeuntersuchungen an der elektrischen Batterie eines Luftthermometers von gröfserer Empfindlichkeit, als die bisher beschriebenen besitzen, bedient, und seine Einrichtung und Theorie an mehren Orten beiläufig angegeben [2]).

Ich will hier die Einrichtung des Instrumentes vollständig zusammenstellen, und aus den früher entwickelten Formeln die Fälle herausheben, die bei derselben zur Sprache kommen können. Eine Glaskugel von ungefähr 3 Zoll Durchmesser ist an eine 200 Linien lange, mit einem Gefäfse versehene Glasröhre angeschmolzen, die, auf einer in Linien getheilten Skale befestigt, mittels Gradbogen und Klemmschraube gegen ein horizontal liegendes Fufsbrett beliebig geneigt werden kann (Taf. IV Fig. 7). Der Rauminhalt der Kugel und Röhre ist vor Anfertigung des Thermometers ermittelt. Die Kugel ist an drei Stellen geöffnet und daselbst mit aufgekitteten Fassungen versehen. Die nach hinten liegende Fassung ist mit einem eingeschliffenen Metallkegel verschlossen, und dient zur Wiederherstellung des Standes der Flüssigkeit in der Röhre. Die andern beiden Fas-

1) *Philosoph, Transact. f.* 1827, *p.* 19.

2) Poggendorff's Anual. Bd. XXXX S. 335, Bd. XXXXIII S. 49, Bd. XXXXV S. 7.

sungen liegen in einem horizontalen Durchmesser der Kugel, und sind durch aufgeschraubte Köpfe und Lederscheiben zu verschliefsen. In die beiden diametralen, vierkantig ausgebohrten Fassungen passen zwei mit Kegelklemmen versehene prismatische Einsatzstücke, zwischen welchen der dünne Metalldraht, dessen Erwärmung untersucht werden soll, frei ausgespannt wird (Taf. IV Fig. 8). Das eine der metallenen Einsatzstücke setzt in eine männliche Schraube fort, an welche ein Metallstiel angeschraubt wird, mit dessen Hülfe das Ganze leicht durch die Glaskugel gezogen wird. Man hat sodann nur den Stiel abzunehmen und durch eine weibliche übergreifende Schraube zu ersetzen, um den spiralförmig gebogenen Draht unverrückbar in der Kugel auszuspannen. Jeder der Köpfe, mit welchen die Fassungen luftdicht geschlossen werden, ist quer durchbohrt und trägt einen Haken mit einer Druckschraube (Taf. IV Fig. 9), die zur Befestigung der Leitdrähte dient. Zur Flüssigkeit im Glasgefäfse und in der Röhre nehme ich eine Mischung vom specifischen Gewicht 0,919, die aus, mit Cochenille gefärbter Schwefelsäure und Alkohol besteht. Unter der Annahme, dafs der durch die elektrische Entladung erwärmte Draht seine Wärme nur der Luftmasse der Kugel mittheilt, habe ich eine Relation abgeleitet, um aus der Anzeige des Instruments die Erwärmung des Drahtes annähernd zu berechnen. — Die Aenderung des Barometer- und Thermometer-Standes der äufseren Luft vor Abschlufs der Kugel des Lufthermometers hat einen gänzlich zu vernachlässigenden Einfluss auf die Anzeige des Instruments, man kann daher überall die mittleren Angaben 336 Linien und 15° C. setzen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit im Lufthermometer ist 0,919 angenommen; mit diesen Zahlenwerthen erhält man die Erwärmung T des Drahtes im Thermometer in Centesimal-Graden:

Digitized by Google

$$T=289\left(\frac{\cos\varphi}{5040}+\frac{s}{V}\right)\left(\frac{0{,}00007342\,V}{g\,C\,l\,r^2}+1\right)\Theta;$$

es bezeichnet:

φ die Neigung der Thermometerröhre gegen die Verticale.

s den Querschnitt der Röhre.

V das Volumen der Kugel.

l Länge, r Halbmesser des Drahtes in der Kugel.

g specifisches Gewicht, C Wärmecapacität seines Metalls.

Θ endlich ist die beobachtete Anzahl Pariser Linien, um welche die Flüssigkeit in der Röhre gesunken ist.

Die Wärmemenge W, die in dem Drahte frei geworden ist, wird gefunden:

$$W=907{,}9\left(\frac{\cos\varphi}{5040}+\frac{s}{V}\right)\left(0{,}00007342\,V+g\,C\,l\,r^2\right)\Theta \quad (I)$$

Die Empfindlichkeit des Instruments, die Gröfse von Θ, bei gleichbleibender elektrischer Einwirkung, kann auf mannigfache Weise geändert werden. Die Formel I läfst diejenigen der hierzu dienlichen Mittel übersehen, welche die erregte Wärmemenge ungeändert lassen.

Neigung der Röhre. Das Thermometer ist um desto empfindlicher, je gröfser φ ist, der Winkel, den die Röhre mit der Verticalen bildet, und zwar nimmt die Empfindlichkeit um so schneller zu, je näher man der horizontalen Stellung der Röhre kommt. Die in den früher beschriebenen Thermometern gebrauchte verticale Stellung ist die ungünstigste: mit Anwendung einer fast dreizölligen Kugel und dem Querschnitt der Röhre, 0,1203 quadr. Linien, ist, bei Neigung der Röhre um 83°,5, die Anzeige des Thermometers 7 Mal, bei Neigung um 87° 13 Mal, bei horizontaler Stellung 38 Mal gröfser, als dieselbe bei der verticalen Stellung seyn würde. Man würde offenbar die horizontale Stellung wählen, wenn man nicht bei dieser die äquilibrirte Flüssigkeitssäule, wel-

Digitized by Google

welche den Vortheil der augenblicklichen Wiederherstellung des Normalstandes der Flüssigkeit gewährt, aufgeben und dafür einen kurzen Faden anwenden müfste, dessen Einstellung durch Aenderung und Theilung des Flüssigkeitsquantum lästig wird. Ich habe mich daher stets der geneigten Röhre bedient und den Winkel φ $83\frac{1}{2}$ Grad genommen.

Querschnitt der Röhre. Die Empfindlichkeit des Instrumentes wächst mit Abnahme des Querschnitts, aber man darf diesen nicht zu klein nehmen, weil sonst die Bewegung der Flüssigkeit durch Capillarität erschwert werden würde. Bei meinem gröfsern Thermometer beträgt der Querschnitt der Röhre 0,1273 bei dem kleinern 0,1203 quadr. Linie.

Volumen der Kugel. Das Volumen V hat eine Gränze, bis zu der es mit Vortheil vergröfsert werden kann. Diese Gränze findet sich

$$V = 8285{,}4 \cdot r \sqrt{\frac{g\,Cls}{\cos\varphi}},$$

welcher Werth abhängig von dem Drahte ist, den man im Thermometer anwenden will. Ein Platindraht von 143‴,5 Länge 0‴,04098 rad. würde, wenn der Querschnitt der Röhre 0,1273 beträgt, ein Luftvolum von 3504 cub. Linien, also eine Glaskugel von 18,34 Linien Durchmesser verlangen, um die gröfste Empfindlichkeit des Instruments hervorzubringen. Ich habe mich indefs niemals einer Kugel von weniger als $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser bedient, da bei einer kleineren Kugel der Einfluſs der Glashülle auf die Anzeige des Thermometers zu bedeutend wird. Sollte man bei speciellen Versuchen einer gesteigerten Empfindlichkeit des Instruments bedürfen, so ist diese leicht durch Horizontalstellen der Röhre zu erlangen. In diesem Falle nämlich hat das durch den Draht bedingte Luftvolumen keine Gränze und die Gröfse der Kugel ist daher stets vortheilhaft.

Um zu beurtheilen, wie die Empfindlichkeit des Ther-

Digitized by Google

mometers mit einer Aenderung des Drahtes in der Kugel variirt, müssen wir die erregte Wärmemenge veränderlich setzen und ihre Abhängigkeit vom Drahte in Rechnung bringen. Der Ausdruck für die Wärmemenge ist

$$W = \frac{a}{\frac{r^2}{xl} + b},$$

wo, wie früher l die Länge, r den Halbmesser des Drahts in der Kugel bedeutet; mit x ist die elektrische Verzögerungskraft seines Metalles mit a und b eine empirisch zu bestimmende Constante bezeichnet. Die Gleichung I giebt, nach Elimination von W für Θ den Ausdruck:

$$\text{(II)}\quad \Theta = \frac{a}{\left(\frac{\cos\varphi}{5040} + \frac{s}{V}\right)(0{,}00007342\,V + Cg\,lr^2)\left(\frac{r^2}{xl} + b\right)},$$

welcher die Abhängigkeit von Θ von allen Theilen des Instruments zugleich zeigt.

Metall des Drahtes. Das Metall des Drahtes im Thermometer ist am vortheilhaftesten so zu wählen, dafs seine Verzögerungskraft x möglichst grofs und zugleich das Product Cg (spec. Wärme und Gewicht) möglichst klein sey; eine Bedingung, die das Blei erfüllt, nächst dem Neusilber und Platin. Die Unveränderlichkeit des Platins und der Umstand, dafs es überall in Drahtform verschiedener Dicke vorräthig ist, macht dasselbe vorzugsweise zu dem Gebrauche geeignet.

Länge des Drahtes. Durch Verlängerung des Drahtes in der Kugel kann die Empfindlichkeit des Thermometers gesteigert werden, aber nur bis zu einer gewissen Gränze. Man findet die vortheilhafteste Länge

$$l = \sqrt{\frac{0{,}00007342\,V}{Cg\,x\,b}},$$

abhängig von dem Volumen der Kugel, dem Metalle des Drahtes und der Constante b, die sich mit dem angewandten Schliefsungsbogen der Batterie ändert. Diese Constante kann aus zwei vorläufigen Beobachtungen des

Digitized by Google

Thermometers, in welchen verschiedene Drähte angewandt wurden, berechnet werden. Um ein Beispiel zu geben: in einer früheren Abhandlung hatte ich zu einem constanten Schliefsungsbogen das Thermometer mit successiv verschiedenem Drahte hinzugesetzt. Als ein Messingdraht 99,8 Lin. lang, rad. 0,04266 im Thermometer ausgespannt war, wurde die Anzeige des Thermometers Θ für die Einheit der Ladung 1,01 gefunden, als ein Golddraht angewendet wurde von 125‴ Länge rad. 0,03933, ergab sich $\Theta = 0{,}61$. Der Inhalt der Thermometerkugel betrug 22668 cub. Linien. Hiernach findet man $b = 0{,}00002109$ und die vortheilhafteste Länge für Platin $l = 345{,}8$ Linien. Man würde daher in jenem Schliefsungsbogen durch Verlängern eines Platindraths in der Thermometerkugel die Empfindlichkeit des Thermometers nur so lange steigern können, als man noch nicht die Länge von 345‴,8 erreicht hätte. Dieser Fall konnte übrigens, wie beiläufig bemerkt werden kann, bei jenem Thermometer nicht eintreten, da die Dimensionen seiner Kugel und der Oeffnungen derselben die Anwendung eines Drahtes solcher Länge nicht erlaubten.

Dicke des Drahtes. Aufser durch Verlängerung des Drahtes kann man endlich die Empfindlichkeit des Thermometers durch Verringerung der Dicke desselben steigern, und diefs Mittel ist das wirksamste von allen. Man sieht in der Gleichung II den bedeutenden Einfluſs, den die Gröfse von r auf Θ hat, und zugleich, dafs ϑ fortwährend mit abnehmendem r zunimmt, welchen Werth auch die übrigen Veränderlichen haben mögen. So verschieden daher auch die Empfindlichkeit des elektrischen Luftthermometers bei speciellen Versuchen an der Batterie gewünscht werden kann, so ist sie fast überall durch die Dimensionen des Drahtes in der Kugel zu bewirken. Eine Anzahl ungleich dicker und langer Platindrähte genügt, dasselbe Thermometer brauchbar zu machen bei den verschiedensten Graden der Entladung; bei dem Bat-

teriefunken, der dünne Drähte verflüchtigt, wie bei den ersten Spuren des durch Vertheilung erregten elektrischen Stromes.

Zusatz vom Herausgeber.

Bei einer Untersuchung über die Wirkungen der magneto-elektrischen Ströme von abwechselnd entgegengesetzter Richtung, einer Untersuchung, bei welcher es nur darauf ankam, sich der gleichen Intensität dieser Ströme unter gleichen Umständen zu versichern, und dieser Zweck eben wegen des steten Wechsels der Stromrichtung nicht mit Hülfe der Magnetnadel zu erreichen war [1]), habe ich mich mit grofsem Nutzen eines Luftthermometers von der in Fig. 10 Taf. IV abgebildeten Einrichtung bedient.

Auf einem Brette AB von 33 Zoll Länge und 3 Zoll Breite ruht, getragen von zwei Querhölzern i, i, ein Glasrohr df von 9 Zoll Länge und 8 Linien innerem Durchmesser. Diefs Glasrohr dient als Behälter des Thermometers. Es ist an beiden Enden durch Korkstöpsel verschlossen, die zur gröfseren Sicherheit des Verschlusses äufserlich noch mit Siegellack überzogen sind, und so tief hineinragen, dafs der innere Raum eine Länge von 8 Zoll hat. Durch den einen dieser Stöpsel geht die kurze, offene Glasröhre k von etwa der Weite einer Linie, durch den andern die lange Röhre a, b, c, welche den Stiel des Thermometers bildet. Die kurze Röhre k wird beim Gebrauch des Instruments durch einen wohlschliefsenden Pfropfen verstöpselt. Die lange Röhre ist in b und c zu Kugeln von etwa 0,5 Zoll Durchmesser ausgeblasen, und an dem Ende a zu einem aufgerichteten Cylinder von eben dem Durchmesser erweitert. In dem übrigen Theile hält sie 0,5 Linien im Durchmesser,

1) Die Untersuchung wird im 4ten Hefte dieses Bandes mitgetheilt werden.

Digitized by Google

und die Strecke zwischen den beiden Kugeln *b* und *c* mifst 18 Zoll. Mit diesem Theile ruht die Röhre unmittelbar auf einer in Pariser Linien getheilten Skale, und damit diefs möglich sey, hat sie nach dem Behälter hin eine doppelte Biegung und das Brett *AB* entsprechende Vertiefungen zur Aufnahme der Kugeln *b* und *c*.

In dem Behälter *df* ist der Länge nach ein schraubenförmiger Platindraht ausgespannt, der mit seinen Enden durch die erwähnten Korkstöpsel geht, und darin, gleich wie die dünneren Glasröhren, durch die Bekleidung mit Siegellack luftdicht befestigt ist. Der Platindraht ist 0,133 par. Lin. (0,3 Mllm.) dick und 29 Zoll lang, von denen 24 sich in dem Behälter befinden. Die herausragenden Enden desselben führen zu zwei senkrecht im Holze steckenden Kupferstiften, an welchen sie mittelst Klemmen von der in den Ann. Bd. 49. S. 39 beschriebenen Einrichtung befestigt sind. Mittelst dieser Klemmen wird auch das Thermometer durch die Drähte *p* und *n* mit der Electricitätsquelle, d. h. für die genannte Untersuchung, mit der Saxton'schen Maschine, verbunden.

Zum Absperren des in das Thermometer eingeschlossenen Luftvolums dient gefärbter Weingeist. Es war anfangs die Absicht, von dieser Flüssigkeit eine längere Säule, mit constantem Niveau an einem Ende, anzuwenden, ganz in der Weise, wie es Hr. Dr. Riefs bei seinem Thermometer beschrieben hat. Zu diesem Behufe eben wurde das aufrechte Gefäfs *a* angebracht und eine Vorrichtung hinzugefügt, um dem Instrument eine geneigte Lage geben zu können. Allein bei vorläufigem Gebrauche ergab sich bald, dafs schon einige Tropfen Weingeist, die in der Röhre eine Säule von etwa einem Zoll Länge bildeten, bei horizontaler Lage des Instruments, dem Zwecke vollkommen entsprachen, weshalb denn auch bei dieser Vorrichtung, die den Vortheil einer sehr grofsen Empfindlichkeit gewährt, stehen geblieben wurde.

Bei Anwendung einer solchen kurzen Weingeistsäule

hat man indefs wohl darauf zu achten, dafs weder da, wo die Röhre *bc* sich zu den Kugeln erweitert, noch in dem engen Theil zwischen der Kugel *b* und dem Cylinder *a* Weingeisttröpfchen vorhanden seyeu, weil sonst, durch Wirkung der Capillarkraft auf diese Tröpfchen, die im mittleren Theile der Röhre *bc* befindliche und als Index oder Zeiger dienende Säule bedeutend in ihrer Beweglichkeit gehemmt wird. Zwischen *a* und *b* kann man den Weingeist, der etwa dort vorhanden ist und beim ersten Einschütten desselben immer zum Theil daselbst zurückgehalten wird, mit etwas Fliefspapier fortnehmen, zwischen *b* und *c* geschieht es dadurch, dafs man, bei noch Offenseyn der Röhre *k*, durch sanftes Neigen des Instruments die Zeigersäule langsam von einer Kugel bis zur andern führt; sie stöfst dann die schädlichen Portionen Weingeist entweder in die Kugeln oder führt sie beim Zurückgehen mit sich fort.

Beim Einfüllen des Weingeistes geschieht es in der Regel, dafs man nicht Eine Säule von Zolllänge bekommt, sondern mehre kürzere, vielleicht ein Dutzend, von der Länge einer halben bis ganzen Linie. Diese kann man indefs, ohne gewaltsame Mittel, leicht vereinigen, wenn man das Instrument, während die Röhre *k* noch offen ist, mehrmals hin und her neigt, und zwar wechselsweise stark und schwach, ohne indefs die Säulchen bis zu den Kugeln herantreten zu lassen. Bei dem starken Neigen und dem dadurch erfolgenden raschen Fortschreiten des Weingeistes verschwinden die kleineren Säulchen, indem sie die Wände der Röhre stärker benetzen; bei dem sanften Neigen in entgegengesetzter Richtung nehmen dagegen die gröfseren Säulchen auf ihrem langsamen Rückgange diesen in Ueberschufs an der Röhre haftenden Weingeist wieder an sich; und so kann man es, wenn man diesen Vorgang einige Male eintreten läfst, leicht dahin bringen, dafs eins der Säulchen gleichsam alle übrigen absorbirt. Um das Wiedererscheinen solcher ab-

Digitized by Google

getrennten Säulchen zu verhindern, ist weiter nichts erforderlich, als die nun ein Continuum darstellende Säule noch einmal langsam in der Röhre hin und her zu führen; es schadet nicht, wenn man sie dabei bis dicht an die Kugeln *b* und *c* treten läfst, sie nimmt allen Weingeist beim Rückgange mit fort.

Nach dieser Operation ist das Instrument zum Gebrauche vorgerichtet, und man hat nur noch nöthig, die Zeigersäule auf oder nahe auf den Mittelpunkt zu stellen und die Röhre *k* durch ihren Stöpsel zu verschliefsen..

Beim Gebrauche selbst, wobei der elektrische Strom mittelst der Drähte *p* und *n* durch den Platindraht geleitet und somit die in der Röhre *df* enthaltene Luft erwärmt und ausgedehnt wird, habe ich, wenn die eben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln getroffen waren, niemals eine Trennung der Zeigersäule beobachtet. Ist indefs der Strom sehr stark, wird also diese Säule mit grofser Geschwindigkeit fortgeschoben, so verkürzt sich dieselbe, indem ein Theil von ihr zur stärkeren Benetzung der Röhre verwandt wird. Dieser Umstand ist für den Eingangs erwähnten Gebrauch des Thermometers von keinem Nachtheil, da dasselbe nur als Anzeiger der Gleichheit des Stroms unter gleichen Umständen dient. Soll aber der Thermometer als Mefswerkzeug gebraucht werden, so mufs man dafür eine Berichtigung anbringen, wozu die Verkürzung der Säule den Anhaltspunkt darbietet.

Die Dimensionen des eben beschriebenen Instruments sind so gewählt, dafs die Luft darin durch den den Strom leitenden Platindraht rasch erwärmt und vermöge der grofsen Oberfläche des Behälters auch verhältnifsmäfsig rasch erkaltet wird. Die Zeigersäule schreitet daher auch nur so lange vor, als der Strom unterhalten wird; so wie man ihn unterbricht, beginnt sie rückwärts zu gehen. Diese Einrichtung ist, wenn die Versuche eine oftmalige Wiederholung verlangen, nothwendig, weil sonst die

Digitized by Google

Erkaltung des Instruments eine zu lange Zeit erfordern würde. Bei den angegebenen Dimensionen sind 8 bis 10 Minuten hinreichend, um die Zeigersäule so ziemlich auf ihren Ausgangspunkt zurückkommen zu lassen; sollte dieſs zu lange dauern, oder die Temperatur des Beobachtungszimmers im Steigen begriffen seyn, so kann man ab und zu durch die Röhre *k* etwas Luft aus dem Behälter treten lassen.

Uebrigens ist allemal, wenn das Instrument nicht gebraucht wird, diese Röhre *k* offen zu halten, damit nicht die Zeigersäule, bei etwanigem Sinken der Temperatur im Zimmer, sich in die Kugel *c* ergieſse, die, beiläufig bemerkt, keinen andern Zweck hat, als zu verhüten, daſs die Flüssigkeit in den Behälter trete. Beachtet man diese Vorsicht, so kann man eine und dieselbe Zeigersäule wochenlang benutzen, da die Verdunstung in der Röhre sehr unbedeutend ist. Um äuſsere Wärmestrahlungen abzuhalten, ist übrigens der Behälter *df*, wie die Kugel *c*, von einer auswendig mit Silberpapier beklebten Papphülle umgeben; und eine ähnliche Hülle befindet sich auch, zum Schutz gegen Staub, über dem Gefäſse *a*.

XIV. *Ueber die Elektricität des aus einem Dampfkessel ausströmenden Dampfs;*
von Hrn. G. H. Armstrong zu Newcastle-upon-Tyne.

(*Phil. Mag. Ser. III Vol. XVII p.* 370 u. 452. *Vol. XVIII p.* 50.)

1. Auszug aus einem Briefe an Hrn. Faraday.

Vor einigen Tagen erfuhr ich, daſs sich zu *Seghill*, etwa sechs engl. Meilen von *New-castle*, beim Ausströmen des Dampfes aus der Sicherheitsklappe eines Dampfkessels

Digitized by Google

eine sehr ungewöhnliche elektrische Erscheinung zugetragen habe. Ich ergriff daher die erste Gelegenheit, mich nach dem Orte zu begeben und von der Wahrheit des Gehörten zu überzeugen, und will hier berichten, was ich sah.

Die Construction des Dampfkessels hat nichts Merkwürdiges. Er ruht in gewöhnlicher Weise auf Mauerwerk und das Sicherheitsventil sitzt auf einem kleinen Cylinder, versehen am unteren Ende mit breitem Rande, der durch Bolzen an der Deckplatte des Kessels befestigt, und durch einen Kitt aus Kalk, Oel und Werg dampfdicht mit ihr verbunden ist.

Vor etwa drei Wochen begann der Dampf aus dieser Fuge, durch einen Rifs im Kitt, zu entweichen, und seitdem strömt er fortwährend aus dieser Oeffnung in einem starken Strahl horizontal hervor. Bald nach diesem Vorfall fafste der Maschinenwärter, während er zufällig die eine Hand in den Dampfstrahl hielt, mit der andern den Hebel des Ventils an, um die Belastung desselben zu ajustiren, als er höchlich überrascht wurde durch einen hellen Funken, der zwischen dem Hebel und seiner Hand überschlug und mit einem heftigen, ihm ganz unbekannten Ruck in seinen Armen verknüpft war. Dasselbe geschah, wenn er versuchte, irgend einen Theil des Dampfkessels, oder irgend ein mit demselben verbundenes Stück Eisen zu berühren, sobald er nur die andere Hand dem Dampf aussetzte. Er fand ferner, dafs er, wenn er die eine Hand in den Dampf hielt, jeder Person, die er mit der andern anfafste, einen Schlag ertheilte, es mochte diese Person den Dampfkessel berühren oder nur auf dessen Mauerwerk stehen, dafs der Schlag jedoch im ersteren Falle weit stärker war. Viele Personen waren Zeugen dieser sonderbaren Erscheinungen.

Am Tage zuvor, als ich den Dampfkessel sah, war derselbe gereinigt und so von einer dünnen bis zur Wasserhöhe reichenden Kalk-Incrustation befreit worden.

Digitized by Google

In Folge defs waren die Elektricitäts-Anzeigen, obwohl noch vorhanden, doch sehr viel schwächer; indefs waren sie immer noch sehr ungewöhnlich, denn wenn ich eine meiner Hände in den Dampfstrahl steckte und die andere bis auf geringe Entfernung dem Kessel näherte, erschien ein deutlicher Funke, begleitet mit einem schwachen elektrischen Schlag.

Aus der Wirkung der Reinigung des Kessels erhellt, dafs die Erscheinung in bedeutendem Maafse, obwohl nicht gänzlich, von der Anwesenheit einer Incrustation abhängt; und der Grund, weshalb man unter gewöhnlichen Umständen nichts von dergleichen Erscheinungen beim Entweichen des Dampfes aus einem Dampfkessel wahrnimmt, mufs, glaube ich, darin gesucht werden, dafs im vorliegenden Fall der Dampf aus einer Oeffnung in einer nichtleitenden Substanz entweicht, während er für gewöhnlich aus einer metallischen Oeffnung hervorströmt.

2. Auszug aus einem zweiten Briefe an denselben.

Ich fand den Kessel und Alles Uebrige (bei einem spätern Besuch, acht Tage nach dem ersten) genau in dem schon beschriebenen Zustand; der Dampf gab nahe dieselbe Wirkung wie früher; wenn ich mich aber auf den Isolirschemel stellte, waren die Funken, die zwischen meiner Hand und dem Dampfkessel überschlugen, so wie die zwickenden Empfindungen dabei in den Knöcheln und Handgelenken weit stärker. Gemäfs Ihrer Unterweisungen batte ich mich mit einer Messingplatte versehen, an der ein in einem runden Messingknopf endigender Kupferstab befestigt ist. Wenn diese Platte, an einer isolirenden Handhabe, in den Dampf gehalten und der Knopf bis auf ein Viertelzoll dem Kessel genähert wird, schlagen, so weit sie sich zählen lassen, etwa 60 bis 70 Funken in der Minute über; und wenn man den Knopf nur etwa ein Sechszehntelzoll näher an den Kessel bringt, wird der Funkenstrom fast continuirlich. Die gröfste Ent-

Digitized by Google

fernung zwischen Knopf und Kessel, bei welcher noch ein Funke erschien, betrug einen vollen Zoll. Eine florentiner Flasche, die auf beiden Seiten mit Messingfeilicht belegt worden, lud sich durch die Funken aus dem Knopf bis zu dem Grade, dafs freiwillige Entladungen durch das Glas hin erfolgten. Eine kleine Leidner Flasche, durch dasselbe Mittel geladen, gab mehreren stämmigen Männern einen schweren Schlag. Die Stärke der Funken war gleich, der Knopf mochte gegen einen mit dem Boden verbundenen Leiter oder gegen den Kessel gehalten werden. Es schien auch wenig Unterschied zu machen, in welchen Theil des Dampfstrahls die an dem Leitungsdraht sitzende Platte gehalten wurde; wenn man aber statt der Platte einen dicken Eisendraht nahm, war die Wirkung am stärksten, wenn man diesen sehr nahe an der Mündung hielt. Die Belastung des Ventils betrug 35 Pfund auf den Quadratzoll, allein der Druck des Dampfes schwankte bedeutend, und dieſs gab mir Gelegenheit zu der Bemerkung, dafs die Elektricitätsmenge des Dampfstrahls mit dem Drucke zu- und abnahm. Die Elektricität des Dampfs war *positiv*, denn die Kugeln eines damit geladenen Elektrometers wurden durch geriebenes Siegellack oder Wollenzeug angezogen, und wenn man, auf dem Isolirschemel stehend, einen zugespitzten Draht hielt, war daran, unter dem Schatten eines Huts, ein *Büschel* und nicht ein *Stern* von elektrischem Lichte sichtbar.

Aufser dem Hauptstrahl drang der Dampf noch an verschiedenen Stellen des Kessels aus mehren kleinen Oeffnungen hervor; und in jedem dieser kleinen Dampfstrahlen liefs sich durch ein Elektrometer das Daseyn von Elektricität nachweisen.

Die Dampfmaschine hatte aufser dem erwähnten Kessel noch einen anderen, der unmittelbar daneben lag. Da man mir gesagt hatte, dafs an diesem zweiten Kessel ähnliche Erscheinungen beobachtet worden, so hielt ich

Digitized by Google

das Elektrometer gegen einige der kleinen Dampfbüschel, die an verschiedenen Stellen entwichen, und erhielt dabei dieselben Anzeichen, wie unter gleichen Umständen am ersten Kessel. Ich hob nun das Sicherheitsventil, und die ausströmende Dampfsäule zeigte sich eben so stark elektrisch, als der horizontale Strahl am ersten Kessel.

Auf meine Nachfrage erfuhr ich, dafs das Wasser, welches die beiden Kessel speiste, durch eine kleine Hochdruckmaschine aus der benachbarten Steinkohlengrube heraufgepumpt würde. Um zu sehen, ob die Beschaffenheit des Wassers von Einflufs auf die Erscheinung sey, untersuchte ich den Dampf aus dem Kessel dieser letzten Maschine, an welcher man übrigens niemals die Erscheinung bemerkt hatte. Der Kessel war nur ein sehr kleiner, und das Ventil nur mit 20 Pfund auf den Quadratzoll belastet. Bei Prüfung des aus dem Ventil strömenden Dampfs erhielt ich sehr deutliche Funken, obwohl schwächer als bei den anderen Kesseln, was indefs wohl dem schwächeren Druck des Dampfs und der geringeren Gröfse des Kessels zuzuschreiben ist.

Ich begab mich nun zu einer anderen, derselben Anstalt gehörigen Hochdruckmaschine, welche mit *Regenwasser* gespeist wurde. Das Ventil hatte eine Belastung von 40 Pfund auf den Quadratzoll, war aber unzugänglich; indefs war aus dem oberen Probehahn ein starker Dampfstrahl zu erhalten, und dabei zeigte sich, dafs dieser nicht die geringste Anzeige von Elektricität lieferte, nicht so viel, um das Goldblatt-Elektrometer sichtbar zu ergreifen. Es unterstützt diefs sehr die Vermuthung, dafs die Erscheinung einigermaafsen von der Beschaffenheit des den Dampf liefernden Wassers bedingt werde. Ich lege eine Probe von der Incrustation bei, die das in dem Kessel gebrauchte Grubenwasser seit einem Monat abgesetzt hat [1]).

1) Hr. Faraday bemerkt, diese Incrustation sey grau und hart, und

Digitized by Google

3. Auszug aus einem späteren Briefe an die Herausgeber des *Phil. Magazine.*

Hr. Armstrong berichtet zunächst, dafs ihm das Ausbleiben von Elektricitäts-Anzeigen bei dem mit Regenwasser gespeifsten Dampfkessel veranlafst habe, mehre Dampfkessel in der Nachbarschaft von New-castle (auch den einer Locomotive) deren Speisewasser von verschiedener Beschaffenheit sey, in dieser Beziehung zu untersuchen, und dafs er dabei allemal von dem aus dem Sicherheitsventil strömenden Dampf elektrische Funken, nach Umständen von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Länge, erhalten habe.

Hierauf giebt er Nachricht von Versuchen, die er an einer Locomotive anstellte, gewöhnlich des Nachts und bei feuchtem Wetter, in dem Schoppen, unter welchem die Maschine stand. Die Versuche hatten einen doppelten Zweck, einmal, zu sehen, wie weit sich das Phänomen verstärken lasse, und dann, was die Ursache desselben sey.

Bei den Versuchen der ersteren Art stand er, wie früher, auf einem Isolirschemel, hielt einen leichten Eisenstab in den aus dem Sicherheitsventil strömenden Dampf, und näherte die andere Hand einem leitenden

bestehe aufser Spuren von löslichen Muriaten und Sulfaten, fast gänzlich aus schwefelsaurem Kalk, mit etwas Eisenoxyd und Thon, beinahe ohne Beimischung von kohlensaurem Kalk. — Er setzt dann Folgendes hinzu: — die von Hrn. Armstrong beschriebene Elektricitätserregung durch Verdampfung ist höchst wahrscheinlich die nämliche, welche den Physikern in kleinem Maafsstabe schon längst bekannt ist, über die aber bis jetzt noch Zweifel herrschen, ob sie blofs von der Verdampfung herrühre, wie Harris meint, oder von einer chemischen Action, wie Andere glauben. (Nach Pouillet Ann. Bd. XI S. 417 bewirkt die Verdampfung von reinem Wasser keine Elektricität-Erregung, übereinstimmend mit den obigen Erfahrungen. P.) Dieser Punkt ist weder beseitigt, noch erklärt. Allein das Phänomen giebt uns die Electricitäts-Erregung bei Umwandlung des Wassers in Dampf in einem ungeheuren Maafsstab und bring uns dadurch den elektrischen Erscheinungen der Vulkane, Wasserhosen und Gewitter viel näher.

Digitized by Google

Körper. Gewöhnlich bekam er dabei Funken von der Länge eines Zolls. Bald gewahrte er indefs, dafs die Funken an Länge zunahmen, wenn er den Stab höher hielt. Wurde dieser fünf bis sechs Fufs über die Sicherheitsklappe gehalten, so erreichten die Funken ihr Maximum, eine Länge von zwei Zoll. Kleine Funken erhielt er übrigens noch, wenn auch der Eisenstab ganz aufserhalb des Dampfstrahls befindlich war, zwei bis drei Fufs von ihm ab.

Auch aus der unter dem Schoppen sich anhäufenden Dampfwolke liefs sich, wie durch Blitzableiter aus einer Gewitterwolke, Elektricität herabziehen. Er bemühte sich zu ermitteln, ob hiebei eine Fällung von Feuchtigkeit, ähnlich der Regenbildung, stattfinde, nnd wirklich, sagt er, fühlte die den Stab haltende Person, so lange sie isolirt blieb, Gesicht und Hände mit Feuchtigkeit besprengt, was jedoch aufhörte, so wie die Isolation unterbrochen ward.

Eine Vergröfserung der Oberfläche des in den Dampf gehaltenen Leiters verstärkte die Wirkung nicht sonderlich; als aber der Stab oben mit einem Bündel spitzer Drähte, deren Enden herabneigten, versehen wurde, schossen aus dem Knopf am unteren Ende, zunächst der Hand, Funken von *vier Zoll Länge* heraus, so rasch, dafs sie kaum gezählt werden konnten, und zugleich ging aus der Mitte des Stabes auf den dem Schornstein der Maschine zunächst liegenden Theil ein Strom von Elektricität über.

Unter gleichen Umständen war übrigens die Elektricitätserregung proportional der entwickelten Dampfmenge und immer war die Elektricität positiv.

Um die Ursache der Elektricitäts-Erregung aufzufinden, wurde in die Deckplatte des Dampfkessels ein Hahn geschraubt, in diesen senkrecht eine Glasröhre eingekittet, auf dieser ein zweiter Hahn befestigt, und in diesem wiederum eine zweite senkrechte Glasröhre, die

Digitized by Google

an ihrem oberen Ende einen dritten Hahn trug. Der Zweck dieses Apparats wird aus folgender Betrachtung erhalten. Hat der Dampf in dem Kessel denselben Elektricitätszustand wie beim Ausströmen in die Luft, so mufs er, beim Durchgang durch die Röhre, dem mittleren isolirten Hahne nothwendig positive Elektricität mittheilen. Erlangt er aber seine Elektricität in dem Ausflufskanal, durch Reibung oder sonst eine Ursache, so kann es, in dem erwähnten Apparat, nur auf Kosten jenes mittleren Hahn geschehen, und dieser mufs also, da er isolirt ist, negative Elektricität anzeigen. Wird endlich die Elektricität, nach dem Entweichen des Dampfs in die Luft, durch Condensation, Expansion oder irgend einem später eintretenden Vorgang entwickelt, so wird der mittlere Hahn weder positive noch negative Elektricität einnehmen können.

Bei Anstellung des Versuchs ergab sich, dafs der mittlere Hahn keine Elektricität bekam, während der obere Hahn stark positiv wurde. Daraus schliefst Hr. A., dafs die Elektricität nicht eher entwickelt werde, als bis der Dampf in die Luft tritt, und dafs der obere Hahn seine Elektricität eben von dem anstofsenden Dampf erlangt habe. Nur ein Umstand schien ihm dagegen zu sprechen. Wenn nämlich der mittlere Hahn blofs theilweise geöffnet ward, zeigte sich die Elektricität des oberen Hahns bedeutend verstärkt, gleich wie wenn der Dampf durch die Ausdehnung, die er im oberen Glasrohr erlitt, vor seiner Ankunft an dem oberen Hahn stärker elektrisch geworden wäre. Da aber nirgends negative Elektricität nachzuweisen war, so, setzt Hr. Armstrong hinzu, sey nicht zu begreifen, wie durch Ausdehnung positive Elektricität entstehen könne. Die wahrscheinliche Ursache scheint Hrn. A. darin zu liegen, dafs das theilweise Verschliefsen des mittleren Hahns den durchsichtigen oder nichtleitenden Theil des Dampfstrahls verkürze und dadurch eine

Digitized by Google

leichtere Mittheilung der Elektricität von dem opaken Theil des Dampfes her veranlasse.

Ohne Zweifel in Folge der am oberen Hahne angehäuften Elektricität zeigte sich übrigens dieser und die obere Glasröhre in der sonderbarsten und schönsten Weise erleuchtet. Blitze (*flashes*) von flackerndem Lichte schwirrten rings um die Aufsenfläche des Glases und schossen drei bis vier Zoll weit fort, während starke Strahlen elektrischen Lichtes von den Ecktheilen des Hahnes ausfuhren. Die Blitze (*flashes*) aus dem Glase waren von einem schnappenden Geräusch begleitet, das man, wenn man das Ohr dem Rohre näherte, deutlich von dem Zischen des Dampfs unterscheiden konnte.

Um zu zeigen, dafs in dem Dampfkessel selbst keine freie Elektricität vorhanden sey, nahm Hr. A. die obere Glasröhre ab und führte durch die untere Röhre und die beiden unteren Hähne einen spitzen Draht in das Innere des Kessels hinab, während er zugleich Vorkehrungen getroffen hatte, dafs kein Dampf neben dem Draht entweichen konnte. Das Resultat war, dafs der Draht keine Spur von freier Elektricität sehen liefs.

Eben so wenig konnte er an dem ausfahrenden Dampf irgend eine Spur von Elektricität entdecken, sobald er denselben, nach Fortnahme beider Glasröhren, blofs aus dem unteren, in die Deckplatte des Kessels eingeschraubten metallenen Hahn ausströmen liefs.

4. Aus einem zweiten Briefe an die Herausgeber des *Phil. Magazine.*

Der nächste Gegenstand der Untersuchung war, die negative Elektricität, welche der positiven des ausströmenden Dampfs entsprach, nachzuweisen. Um dieſs zu bewirken, liefs Hr. A. die Locomotive von den Schienen abheben und mit ihren Rädern auf isolirende Unterlagen stellen. Jede dieser Unterlagen bestand aus zwei Stücken gedörrten und mit Pech überzogenen Holzes, getrennt durch

Digitized by Google

durch eine Zwischenlage von Pech und Packpapier. Hierauf brachte man das Wasser im Kessel zum Sieden. So lange der Dampf eingeschlossen blieb, gab der Kessel keine Anzeige von Elektricität; so wie man ihn aber entweichen liefs, zeigte sich letzterer aufserordentlich stark negativ elektrisch. Die Funken aus dem Kessel waren zwar nie länger als einen Zoll, aber sehr breit und glänzend, in ihrer Wirkung ganz denen einer gewöhnlichen Leidner Flasche gleich.

Nun wurde versucht, ob die Elektricitäts-Erregung von der *Dichtigkeit* des Dampfes bedingt werde. Es ergab sich, dafs wenn man, bei successiven Versuchen, das Oeffnen des Ventils so abglich, dafs die ausströmende *Gewichtsmenge* in einer gegebenen Zeit so gleichförmig wie möglich war, die *negative* Elektricität des Kessels ein *wenig* mit dem Drucke zunahm, die positive des Dampfes aber *aufserordentlich* wuchs. Wenn, nach Auslöschung des Feuers, die Elasticität auf 6 bis 8 Pfund auf den Quadratzoll herabgekommen war, gab der Kessel noch Funken, während sich dergleichen nicht mehr aus dem Dampfe ziehen liefsen.

Hierauf verband Hr. A. mit dem früher in die Deckplatte des Dampfkessels eingeschraubten Hahn eine Röhrenleitung, bestehend, der Reihe nach, aus folgenden Theilen: einer aufrechten Glasröhre von etwa 12 Zoll Länge, einem Hahne, einer schief herabgehenden und am Ende wieder aufwärtsgebogenen Glasröhre von 4 Fufs Länge, einem aufrechten weiteren Messingcylinder und einer aufrechten Glasröhre. Der Messingcylinder hatte inwendig, an seinem oberen Ende, Drähte, deren Spitzen herabwärts, also gegen den Dampfstrom, gerichtet waren; äufserlich war er mit einem Elektrometer verbunden, d. h. mit einem Paar aufgehängten Hollundermarkkügelchen. Ein ähnliches Elektrometer befand sich am oberen Ende der letzten Glasröhre, hängend an einem horizontalen Draht, dessen anderes Ende in die Höhe gebogen war, und, in

Digitized by Google

einiger Entfernung über der Mündung dieser Röhre, in den ausströmenden Dampf hineinreichte. Die ganze Röhrenleitung war mit Flanell umwickelt, um die Abkühlung und Verdichtung des Dampfs möglichst zu verhindern. Der Zweck dieser Vorrichtung war, den elektrischen Zustand des Dampfs vor seinem Austritt in die Luft, bei isolirtem und nicht isolirtem Kessel kennen zu lernen.

Nachdem der Dampfkessel durch einen Eisenstab mit dem Boden leitend verbunden worden, wurde, durch Oeffnung des Hahns, ein Dampfstrom durch diese Röhrenleitung geleitet. Es ergab sich, dafs beide Elektrometer *positiv* divergirten, und zwar *drei* Mal stärker bei halb geöffnetem Hahn, als bei ganz geöffnetem. Letzteres schreibt Hr. A. dem Umstand zu, dafs bei ganz geöffnetem Hahn zu viel Dampf zu Bläschen verdichtet wurde. Jetzt wurde der Kessel, durch Fortnahme des Eisenstabes isolirt, und durch Oeffnung des Sicherheitsventils, was natürlich eine reichliche Entweichung von Dampf zur Folge hatte, stark negativ gemacht. Als nun, bei ganz geöffnetem Hahn, Dampf durch die Röhrenleitung geführt wurde, divergirten beide Elektrometer *negativ;* bei halb geöffnetem Hahn divergirte das obere *positiv* und das untere *negativ*. Nach Verschlufs des Ventils gaben, bei ganz geöffnetem Hahn, beide Elektrometer keine elektrischen Anzeigen; bei halb geöffnetem Hahn divergirten sie aber eben so sark positiv tals früher bei leitender Verbindung des Kessels mit dem Boden.

Bei *negativer* Divergenz der Elektrometerkugel fielen sie zusammen, wenn man den Hahn mit der Hand berührte; wenn sie aber *positiv* divergirten, geschah dieſs nicht. Hr. A. hält dieſs für einen Beweis, dafs die positive Elektricität des unteren Elektrometers aus dem Dampfstrahl zu dem Messingcylinder geführt würde.

Jetzt wurde der Messingcylinder mit der darauf sitzenden, senkrechten Glasröhre fortgenommen, und die lange

Digitized by Google

herabgebogene Röhre verbunden mit einem Gewinde von Bleiröhre, das, in einer mit Schnee gefüllten Glasflasche sich auf dem Isolirschemel befand. Der durch die lange Röhre ausströmende Dampf mufste sich also in dem Gewinde verdichten. Bei vollem Oeffnen des Hahns zeigte nun das Gewinde gar keine Elektricität, bei theilweiser Oeffnung etwas positive, auf kurze Zeit. Bei Isolation des Kessels und Oeffnen des Sicherheitsventils wurde das Gewinde stark negativ, beim Schliefsen des Ventils verschwand diese negative Elektricität.

Endlich wurde auch die lange gebogene Röhre entfernt, und statt derselben ein gerades Glasrohr, von einem Zoll Weite und zwei bis drei Fufs Länge, an dem zweiten Hahn aufrecht befestigt, dasselbe auch am unteren Ende mit einer gewissen Anzahl spitzer Drähte versehen, um alle Elektricität, welche der Dampf beim Eintritt in diefs Rohr besitzen mochte, abzuleiten, und dem Hahne zuzuführen. Bei voller Oeffnung des Hahns schossen Blitze aus der Dampfwolke über der Röhre durch die ganze Länge derselben herab in den Hahn, und zwar so lange der Hahn geöffnet blieb, der Kessel mochte isolirt seyn oder nicht. Dabei war der Dampf in der Röhre vollkommen durchsichtig und keine Feuchtigkeit an der Innenwand des Glases sichtbar. Diese sichtbare Ueberführung der Elektricität aus dem Dampfstrahl (*jet*) zu dem Hahn liefert einen überzeugenden Beweis, sagt Hr. A., dafs die positive Elektricität, welche wir in diesem Strahle finden, nicht eher entwickelt wird, als bis der Dampf die Form von sichtbaren Dunst (*vapour*) annimmt, zeigt auch, dafs der Dampf, selbst im Zustande der Durchsichtigkeit, ein mäfsiger Leiter der Elektricität ist.

Dasselbe schliefst Hr. A. aus der Gesammtheit seiner Versuche, und er setzt hinzu, dafs, da die Entweichung des Dampfs aus dem Kessel mit einer negativen Elektrisirung des letzteren verknüpft sey, so folge, dafs,

Digitized by Google

wenn man die Verdichtung des Dampfs verhindern könnte, man eine Entwicklung von *negativer* Elektricität in dem Kessel, ohne gleichzeitige Entwicklung von *positiver* Elektricität haben würde, und andererseits, wenn man den ausströmenden Dampf in Wasser verdichte, eine Entwicklung von *positiver* Elektricität, ohne begleitende Entbindung von *negativer*. Er hält diesen Schluſs für ganz unverträglich mit der Hypothese von zwei elektrischen Flüssigkeiten, dagegen sehr vereinbar mit der von einer einzigen [1]).

XV. *Ueber zwei, bei Fabrication des galvanisirten Eisens erhaltene Legirungen von Zink und Eisen; von Hrn. P. Berthier.*

(*Ann. des Mines. Ser. III T. XVII p.* 652.)

Das galvanisirte oder verzinkte Eisen, ist Eisen, welches mit Zink überzogen worden, ganz wie im Weiſsblech mit Zinn. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs das Eisen durch das Zink gegen die oxydirende Wirkung der Luft und Feuchtigkeit geschützt wird, nicht nur an den damit überzogenen Stellen, sondern auch auf den nackt gebliebenen, sobald diese keine zu groſse Ausdehnung

1) Auſser den Aufsätzen von Hrn. Armstrong enthält das *Philosoph. Magazine* (*Vol. XVII p.* 475) noch einen von Hrn. Pattinson, der indeſs den eben im Auszuge mitgetheilten nichts Erhebliches hinzufügt. Eine Bemerkung des Hrn. Peltier (*Ann. de chim. et de phys. T. LXXV p.* 330) bestätigt nur die bekannte Erfahrung, daſs sich beim Verdampfen von reinem Wasser keine Elektricität nachweisen läſst. Er zeigt dieſs am Leidenfrost'schen Versuch, findet auch, daſs Salze, wasserfreie wie wasserhaltige (Chlornatrium, Salmiak), beim Schmelzen erst dann Elektricität entwickeln, und zwar negative, wenn sie verknistern.

Digitized by Google

haben [1]). Namentlich ist dieſs mit dem Querschnitt des verzinkten Eisens der Fall, sobald das Blech nicht dikker als einige Millimeter ist. Diese köstliche Eigenschaft macht das verzinkte Eisen zu einer Menge von Anwendungen weit geschickter als das verzinnte. Denn bekanntlich wird das Eisen durch die Berührung mit Zinn oxydirbarer als es für sich ist, so daſs, wenn die Verzinnung nicht mit gröſster Sorgfalt ausgeführt ist, die nackten Stellen sehr bald abschuppen und zerfressen werden.

Freilich oxydirt sich auch das Zink, welches das Eisen bekleidet, nach einiger Zeit; allein diese Oxydation schreitet nur langsam vor, und, wenn sie eine gewisse Tiefe erreicht hat, hört sie ganz auf. Die Erfahrung hat gelehrt, daſs die dabei gebildete Oxydschicht, da sie eine groſse Härte hat und sehr fest am Eisen haftet, vielmehr zur Bewahrung dieses dient.

Die Zubereitung des galvanisirten Eisens im Groſsen hat bedeutende Schwierigkeiten; allein Hrn. Sorel ist es gelungen, durch eben so einfache als sinnreiche Mittel sie zu überwinden, und ihm verdankt man die Schöpfung einer ganz neuen Kunst, die von groſsem Nutzen seyn wird.

Man kann eiserne Gegenstände aller Art, von beliebiger Form, galvanisiren oder verzinken. Man galvanisirt z. B. Nägel, Ketten, Gitter, Geschirre, Wagenbeschläge, Gärtnerwerkzeuge u. s. w.; allein wahrscheinlich wird das galvanisirte Eisen als Blech am häufigsten angewandt werden. Schon hat man sich dieses Bleches im Groſsen bedient zur Dachdeckung, zur Anfertigung von Dachrinnen, Wasserleitungen über und unter der Erde, zu Dampfröhren u. s. w., mit groſsem Nutzen auch

1) Diese Eigenschaft hängt offenbar mit der groſsen Wirksamkeit der Zink-Eisen-Kette zusammen (s. Ann. Bd. L S. 255); sie könnte einigermaſsen die, wenigstens in wissenschaftlicher Beziehung, ganz unpassende Benennung: *galvanisirtes* Eisen, entschuldigen. *P.*

Digitized by Google

zu Zuckerformen. Das galvanisirte Blech ist nicht theurer als bloſses Eisenblech; es kostet etwa so viel als gewalztes Zink; allein es ist nicht nur zäher und biegsamer als dieses, sondern hat auch den groſsen Vorzug, daſs es nicht schmilzt, sich bei Feuersbrünsten nicht entzündet.

Zur Zubereitung des galvanisirten Eisens taucht man die Gegenstände, nachdem sie gut blank (*decapés*) gemacht sind, in ein Zinkbad, welches in Kesseln von starkem Eisenblech enthalten ist, und wirft ab und zu, in kurzen Zwischenzeiten, gepülverten Salmiak darauf. Es bildet sich nach und nach in dem Bade eine Legirung von Eisen und Zink; allein diese Legirung sinkt, in dem Maaſse wie sie sich bildet, in den Kesseln zu Boden, und wenn man darauf sieht, das geschmolzene Metall nicht umzurühren, sondern es, in vollkommener Ruhe lassend, zweckmäſsig zu erhitzen, so bleibt das Zink in dem oberen Theil des Bades fast rein. Die Eisenlegirung ist von teigiger Beschaffenheit; wenn sie sich am Boden des Kessels bis zu einer gewissen Höhe angehäuft hat, nimmt man sie heraus, und bringt frisches Zink dafür hinein.

Man nahm aus einem Kessel eine Probe von dem am Boden befindlichen eisenschüssigen Zink und eine von dem recht flüssigen Zink an der Oberfläche, und analysirte beide. Man fand

	im eisenschüssigen Zink	im geschmolzenen Zink.
Eisen	0,043	0,002
Blei	0,004	0,010
Kupfer	Spur	Spur
	0,047	0,012.

Die Legirung war im Ansehen dem gewöhnlichen Zink ähnlich, aber härter und sehr krystallinisch. Sie wirkte durchaus nicht auf einen Magnetstab. Sie hatte genau dieselbe Zusammensetzung wie die krystallinischen Massen, die sich am Boden der eisernen Kessel anhäufen,

Digitized by Google

in denen man ehemals zu Lüttich das Zink schmolz, um es in Barren auszugiefsen. Indefs läfst sich kaum glauben, dafs diefs eine feste Legirung sey, da sie 20 Atome Zink auf ein einziges Atom Eisen enthält.

Eine Verzinkung, bei welcher man den Boden des Kessels stärker als gewöhnlich, fast bis zum Rothglühen, erhitzt hatte, gab Veranlassung zu einer besonderen Legirung, die sich, wie gewöhnlich, am Boden des Bades angesammelt hatte, daran aber so fest safs, dafs man sie nur mit gröfster Schwierigkeit ablösen konnte. Ich habe eine, mir von Hrn. Sorel übersandte Probe dieser Legirung untersucht. Sie hatte die Farbe des Zinks, war aber hie und da bunt angelaufen, und dermafsen spröde, dafs sie sich schon beim Reiben mit den Fingern körnte. Die Körner waren unregelmäfsig krystallisirt. Säuren greifen diese Legirung so leicht an, dafs man sie schon in Essigsäure lösen kann, selbst in der Kälte. Die Analyse derselben gab:

Zink	90,1	8 At.
Eisen	9,5	1 -
Blei	0,4	
	100,0.	

Sie enthält also zwei Mal so viel Eisen als die gewöhnliche Legirung.

Die Bildung der sehr eisenhaltigen Legirung unter den angegebenen Umständen scheint zu beweisen, dafs die gewöhnliche Legirung mit 0,04 Eisen sich bei Aussetzung einer gehörigen, aber zur Verflüchtigung des Zinks unzulänglichen Hitze zersetzt, in eine weit eisenhaltigere, und deshalb weit weniger schmelzbare Legirung und in flüssiges, fast reines Zink. Hieraus erhellt, dafs man diese Eigenschaft der gewöhnlichen Legirung, deren Bildung sich nicht vermeiden läfst, benutzen könnte, um daraus auf eine sehr einfache Weise ein zur Verzinkung

geeignetes Zink zu gewinnen; man würde davon 0,58 oder etwa die Hälfte ihres Gewichtes bekommen.

Nachtrag.

Neuerlich hat Hr. Sorel der Pariser Academie die Anzeige gemacht, dafs es ihm gelungen sey, mittelst einer nach dem Daniell'schen Princip construirten Kette, eine mehr oder weniger dicke Schicht Zink auf dem Eisen zu befestigen. Das so in der Kette *galvanisirte* Eisen, sagt er, ist vollkommen gegen Oxydation geschützt, und das Zink haftet besser, als wenn es auf trocknem Wege damit überzogen worden. Durch analoge Processe ist es mir auch gelungen alle (?) übrigen Metalle in mehr oder weniger dicken Schichten sowohl auf Eisen als auf jeden andern metallischen oder *metallisirten* Körper zu befestigen. (*Compt. rend. T. XI p.* 987.)

In Zusammenhang hiemit sey hier noch erwähnt, dafs Hr. Sorel früher eine Legirung zusammengesetzt hat, die er *unoxydirbares Gufseisen* oder *weifses Messing* nannte. Sie hat das Ansehen und den Bruch des gewöhnlichen Zinks, besitzt aber merkwürdige Eigenschaften, durch die sie für die Künste werthvoll wird. Sie ist eben so hart als Kupfer und Eisen, zäher als Gufseisen, läfst sich abdrehen, feilen, ausbohren so gut wie diese Metalle, haftet nicht in den Metallformen, in denen man sie schmilzt, hält sich an feuchten Orten ohne zu rosten und ohne im Mindesten von ihrem Metallglanz zu verlieren. Eine solche Legirung kann zur Erbauung von Maschinen von grofsem Nutzen seyn, und da sie überdiefs alle beliebigen Bronzfarben, die man ihr, entweder durch Ueberziehung mit Metallniederschlägen oder durch Entblöfsung des in ihr enthaltenen Kupfers geben will, leicht annimmt, so schickt sie sich ungemein zum Gufs von Statuen, Vasen und anderen Gegenständen, die zur Verzierung öffentlicher, der freien Luft aus-

Digitized by Google

gesetzter Denkmale bestimmt sind. Sie hat überdiefs vor der Bronze den Vorzug gröfster Wohlfeilheit; das Kilogramm kostet nicht mehr als 0,8 Franc. Man bereitet sie, indem man, unter gehörigen Vorsichtsmafsregeln, Zink mit Kupfer und Gufseisen schmilzt. Sie enthält 0,1 Kupfer und 0,1 Eisen. (*Ann. de Mines. Ser. III Vol. XVII p.* 648.)

XVI. *Barometrische Höhenmessungen auf Java.*

Die Messungen, deren Resultate hier mitgetheilt werden, verdankt man dem durch verschiedene naturwissenschaftliche Arbeiten schon rühmlichst bekannten Hrn. Fr. Junghuhn, Gesundheitsbeamten im Dienst der holländischen Regierung auf Java und früher Mitglied der wissenschaftlichen Commission daselbst, gegenwärtig auf Sumatra verweilend, um auch diese Insel näher zu untersuchen. Sie sind von ihm zum Theil mit einem Englefield'schen, der Mehrzahl nach aber mit einem Fortin'schen Barometer angestellt und nach Horner's *Tables hypsométriques* berechnet. Es liegen diesen Messungen zwar keine gleichzeitigen Beobachtungen am Meeresstrande zu Grunde; allein diefs kann ihrer Zuverlässigkeit wenig Eintrag thun; denn einerseits ändert sich, wie auch Hr. J. bemerkt, der Barometerstand unter den Tropen im Laufe einiger Monate nicht merklich, und andererseits hat derselbe in Zwischenzeiten mit den nämlichen Instrumenten, die er zu den Messungen anwandte, an mehren Punkten der Küste (Cheribon, Surabaya, Palabuan Ratu und Samarang) den Barometerstand zu verschiedenen Tagesstunden beobachtet, und nach der so gefundenen täglichen Variation die auf den Höhen im Innern des Landes beobachteten Stände berichtigt. Hr.

Digitized by Google

Junghuhn hat darüber in seiner Original-Abhandlung, welche die Höhenbestimmungen von mehr als 150 Punkten enthält, alle Einzelheiten mitgetheilt, so dafs man einen genügenden Maafsstab zur Beurtheilung derselben in Händen hat. Hier mufsten wir uns indefs darauf beschränken, aus dieser werthvollen Arbeit blofs die Resultate, und zwar nur einige von den vorzüglichsten Punkten herauszuheben. *P.*

	Höhe über dem Meer, Par. Fufs.
1) Buitenzorg	833
2) Gajak, höchste Kuppe des Berges Salak	6760
3) Pafs über dem Megamendong	4620
4) Panggerango, Bergfirste	8150
5) Untere Waldgränze daselbst	4590
6) Obere Gränze der Freycinetia daselbst	6510
7) Manellawangie, Kegelberg	
- - südöstlicher Rand . . .	9326
- - nordwestlicher Rand . .	9195
tiefste Gegend seines Centralplateaus	9145
8) Verbindungsrücken zwischen Manellawangie und Gedé, tiefste Stelle	7870
9) Gedé, höchster Südrand der Kratermauer	9230
10) Alun-alun, Plateau, in seiner Mitte . .	8540
11) Gumurru, ein Punkt der Firste Seda ratu	8900
12) Pafs über den nördl. Zweig des Kendang-Gebirges, südlich von Tjangor	2260
13) Telaga patengan, See am Westabhange des Patuha	4790
14) Kawa Patuha, Schwefelsee	6685
15) Tamman-sāāt, höchste Kraterrand des Patuha	7420
16) Tankuban-prahu, im tiefsten Grunde des Kraters Kawa-ratu	5230

Digitized by Google

	Höhe über dem Meer, Par. Fuſs.
17) Tankuban-prahu, höchste südliche Kratermauer	6030
18) Guntur, höchster nordwestl. Kraterrand	6100
19) - höchster Punkt der Firste nordwestlich hinter diesem Vulcan	6650
20) Papandayang, in der Mitte seines Kraters	6600
21) Telagabodas, Schwefelsee	5220
22) Galungung, höchste Gegend in s. Krater	3590
23) Malabar, höchste östliche Spitze	7090
24) Wayang, Berg, in der Solfatara	5770
25) Tjerimai, höchste nordwestl. Kraterrand	9405
26) Slamat oder Gedé, Berg von Tagal [1])	10630
27) Pegoondangan, Theegarten im Gebirge von Karang-kobar	4150
28) Telaga dringo, See	6238
29) Telaga leri, See und Solfatara	5765
30) Di-eng, Plateau	6296
31) Pang-gonang, Berg, östl. First, in der Mitte dieses Plateaus	6954
32) Telaga tjebong, See	6457
33) Gunong Prahu	7873
34) Sumbing, höchste westliche Kratermauer	10348
35) - im Grunde des Kraters	9863
36) Sindoro, auf dem Plateau, dessen Kuppe	9682
37) Kindjoomojoo, Theegarten am SSO.-Abhang des Sumbing	3200
38) Merbabu, höchste nördliche Spitze . . .	9590
39) - Höchstes Kohlfeld daselbst	8000

1) *Dieser* Gedé (es giebt wenigstens drei Berge dieses Namens auf Java) ist schon immer für den höchsten Berg gehalten, aber man besafs keine Messung von ihm. *P.*

	Höhe über dem Meer, Par. Fuſs.
40) Merbabu, höchste Quelle daselbst am Süd-Abhange	5760
41) Lodosebu, Theegarten auf dem nordwestl. Vorlande des Merbabu	4330
42) Merapi, höchste südliche Kratermauer	8640
43) - höchste östliche Kratermauer	8424
44) - untere Waldgränze am Süd-Abhange	3057
45) Obere Gränze aller Vegetation am Süd-Abhange des Merapi	7440
46) Surolojo, Kuppe des Berges Ungarang	4830
47) Untere Waldgränze am NO.-Abhang des Ungarang	3500
48) Paſs über das nördl. Vorland des Merbabu von Salatiga nach Magelang . . .	4400
49) Lawu, höchste Spitze des Berges . . .	10065
50) Telaga Ngebell, See im Gebirge gleiches Namens	2260
51) Dorowadi, höchstes Joch des Berges Wilis	7957
52) Dasar, Sandmeer, Krater des Tinger'schen Gebirges	6600
53) Firste Seda-ratu, in der Mitte	9028
54) Waterloo-plein bei Weltevreden	30

Digitized by Google

XVII. *Berghöhen in Nord-Carolina.*

Prof. E. Mitchell theilt in Silliman's *Journ. Vol. XXXV p.* 377 die Resultate einiger barometrischen Messungen mit, aus denen hervorgeht, dafs die Alleghanies, wie es schon früher vermuthet wurde, in Nord-Carolina ihre gröfste Höhe erreichen. Des Vergleiches halber stellt er seine Resultate mit zuverlässigen Angaben über einige andere Höhen zusammen:

Round Top, der höchste Gipfel der Catskills	3804	engl.	Fufs
Peaks of Otter, Virginien	3955	-	-
Saddle Mountain, Massachussets	4000	-	-
Mansfield Mountain, Vermont	4279	-	-
Mount Washington, New-Hampshire, bisher als höchster Punkt in den Vereinigten Staaten angesehen	6234	-	-

In Nord-Carolina.

Table Mountain, Grafschaft Burke	3421	-	-
Grandfather	5556	-	-
Yeates' Knob	5895	-	-
Black, bei Thomas Young's	5946	-	-
Roan Mountain	6038	-	-
Black Mountain, höchster Gipfel	6476	-	-

Letzterer ist, so viel man bis jetzt weifs, der höchste Punkt in den Vereinigten Staaten, und, unter diesen Breiten, auch der höchste in ganz Nordamerika, östlich von den Rocky-Mountains. — Eine Quelle an der Spitze des Grandfathers hatte 53° F., eine am Roan 52° F., eine auf der Nordseite des Black-Mountain 50° und eine andere ebendaselbst 48° F. Temperatur.

Digitized by Google

XVIII. *Schwefelwasserstoffgas im Meerwasser von der afrikanischen Küste.*

Prof. Daniell hat Meerwasser von verschiedenen Punkten der afrikanischen Küste untersucht, und in den meisten Proben ganz bedeutende Mengen von freiem Schwefelwasserstoffgas gefunden. Es wurde untersucht:

1) Wasser aus dem *Sierra-Leone-Strom*, drei engl. Meilen von der Mündung, bei Ebbe, während der Regenzeit geschöpft. Spec. Gewicht =1018,5. Verdampfungszustand (immer auf die Imperial-Gallon) 1696,0 Gran. [1]). Schwefelwasserstoff 6,18 Kbzoll.

2) Wasser vom *Volta-Fluſs*, 28 engl. Meilen von der Mündung, im Meer, unter 5° 37′ N. und 1° 10′ O., nicht zur Regenzeit, geschöpft. Spec. Gewicht =1025,4. Verdampfungszustand =2480,0 Gran. Schwefelwasserstoff =6,99 Kbzoll.

3) Wasser aus dem *Bonny-Fluſs*, vor Anker liegend bei der Stadt, am Schluſs der Regenzeit geschöpft. Spec. Gew. =1019,0. Verdampfungsrückstand =1788 Gran. Schwefelwasserstoff =1,21 Kbzoll.

4) Wasser von *Cape Lopez Bay*, zu Anfange der Regenzeit geschöpft. Spec. Gewicht =1026. Salzrückstand =2576 Gran. Schwefelwasserstoff =11,69 Kbzoll.

5) Wasser vom *Congo-Fluſs*, am Eingang desselben, vier Tage vor der gewöhnlichen Regenzeit geschöpft, nachdem indeſs einige leichte Regen gefallen waren. Spec. Gewicht =1002,0. Salzrückstand =188 Gran. Schwefelwasserstoff =0,67 Kbzoll.

Wasser aus demselben Fluſs, 35 engl. Meilen auf-

1) Prof. D. giebt von diesem und den meisten der übrigen Wässer die Resultate der vollständigen Analysen. Da diese aber nichts Eigenthümliches darbieten, so übergehen wir sie hier.

Digitized by Google

wärts geschöpft, vom spec. Gewicht =1000,3, enthielt kein Schwefelwasserstoffgas.

Eben so frei von Schwefelwasserstoff war das Wasser des *Mooney Flusses* (eine engl. Meile oberhalb der Mündung), und das des *Gaboon-Flusses* (acht engl. Meilen oberhalb der Mündung), und das aus dem *Bango-* und *Daude-Flusse* (8° 29′ S., 12° 33′ O.).

Dagegen zeigte sich wiederum schwefelwasserstoffhaltig.

6) Wasser vom *Bango-Fluss*, 40 engl. Meilen von der Mündung (im Meere) geschöpft, unter 8° 33′ S. und 12° 41′ O. Spec. Gewicht =1026,4. Salzrückstand =2736 Gran. Schwefelwasserstoff =4,35 Kbzoll.

Das Wasser aller dieser Proben war in wohl verkorkten Flaschen eingesandt, war vollkommen klar und hatte nur sehr wenig (0,1 bis 0,4 Gr. auf die Gallone) abgesetzt; es war auch frei von jeder animalischen oder vegetabilischen Substanz, und hinterliefs bei Abdampfung (mit Ausnahme des Wassers vom Congofluss) ein schneeweifses Salz. An freier Luft verlor es nach wenigen Stunden allen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Das Vorkommen des Schwefelwasserstoffgases im Wasser des Meeres oder der Flufsmündungen (im reinen Flufswasser ward es nicht gefunden) an der afrikanischen Küste in einer Erstreckung von mehr als sechszehn Breitengraden hält Prof. Daniell mit Recht für eine sehr auffallende Erscheinung, und er stellt daher verschiedene Betrachtungen an, wie dieselbe zu erklären sey. Am wahrscheinlichsten hält er die Ansicht, dafs das Gas durch Einwirkung vegetabilischer oder animalischer Substanzen auf die im Meerwasser enthaltenen schwefelsauren Salze entstanden sey. Er findet übrigens, dafs bereits Marcet bei Gelegenheit der Analyse des Wassers aus dem Gelben Meer die Bemerkung gemacht hat: Es liege in der Entwicklung von Schwefel im Meerwasser Etwas, was keineswegs recht verständlich sey. — Die Untersu-

Digitized by Google

chung einiger Proben von dem Kupferbeschlag eines (vermuthlich lange in See gewesenen) Schiffes ergab endlich, dafs dasselbe auswendig mit basischem Kupferchlorid, inwendig mit Schwefelkupfer überzogen war. (Auszug aus: *The friend of Africa No.* 2 (*London* 1841)).

XIX. *Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. Emsmann.*

Im 51. Bande dieser Annalen, S. 444, bemerkt Herr Emsmann in einer Notiz über die Hervorbringung des Leidenfrost'schen Versuchs auf Glas, dafs ich die Möglichkeit derselben geläugnet hätte. Die Notiz, welche Hr. Emsmann anführt, und in welcher diese Ansicht von mir aufgestellt seyn soll (Journal für practische Chemie, Bd. XIX S. 57), enthält indessen gerade das Gegentheil davon: »Um zu sehen, ob das Platin besonders geeignet seyn möchte, diese Erscheinungen (Bildung der Lampensäure durch den Leidenfrost'schen Versuch) hervorzurufen, habe ich auch *gläserne*, porcellanene, blanke kupferne und eiserne Schalen angewendet, *und zwar ganz mit demselben Erfolge.*« Im pharmaceutischen Centralblatt (1840, Bd. II No. 36), welches Hr. Emsmann als seine Quelle angiebt, steht die oben angeführte Stelle wörtlich so abgedruckt, wie sie sich im Originale befindet. Vielleicht verwechselt Hr. Emsmann diese Angabe mit der, dafs ich fand, *Glaspulver* in die Schale geschüttet, verhindere wie Sand die Erscheinung.

R. F. Marchand.

Digitized by Google

1841. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LII.

I. *Unipolare Induction;* *von Wilhelm Weber* [1])

Ampère hat im 37. Bande der *Annales de chimie et de physique* in einer »Note über die Wechselwirkung eines Magnets und eines galvanischen Leiters« von der von Faraday entdeckten Rotation des galvanischen Leiters um die Axe des Magnets Rechenschaft gegeben, und hat damit auch die Erklärung der von ihm entdeckten Rotation eines Magnets um seine eigene Axe, wenn ein galvanischer Strom durch ihn hindurch geleitet wird, zu verbinden gesucht.

Ampère zeigt zuerst, dafs nach den von ihm aufgestellten allgemeinen Gesetzen ein geschlossener Strom welcher mit dem Magnet in *keiner festen Verbindung* steht, denselben nicht um seine Axe drehen könne, noch umgekehrt (wenn alle Theile des Stromleiters unter einander fest verbunden sind) durch den Einflufs des Magnets in Drehung gesetzt werden könne. Wenn aber ein Theil des geschlossenen Stroms im Magnet liegt, so bilde, sagt er, dieser Theil mit dem Magnet ein *festes System*, worin Wirkung und Gegenwirkung sich nothwendig aufheben müfsten. Es bleibe dann nur die Wirkung des mit dem Magnet in keiner festen Verbindung stehenden Theils des galvanischen Stroms übrig, und weil dieser *nicht geschlossen* sey, werde er, im Allgemeinen, den Magnet um seine Axe drehen. Dabei bemerkt er, dafs es gleichgültig sey, ob der galvanische Strom *durch den*

1) Aus den »Resultaten des magnetischen Vereins« (Heft 4), mit einigen Zusätzen und Abänderungen vom Verfasser.

Digitized by Google

Magnet geführt werde, oder ob ein Theil des Stromleiters mit dem Magnet blofs fest verbunden werde.

Die beiden Erscheinungen, welche hier Ampère aus *gleichen* Gründen zu erklären sucht, sind aber in der That von verschiedener Natur, und fordern jede ihre eigene Erklärung. Die von ihm gegebene Erklärung pafst nur für die von Faraday entdeckte Drehung, gilt aber keineswegs von der von ihm selbst entdeckten.

Der Unterschied beider Erscheinungen leuchtet leicht aus Folgendem ein.

ABCD, Taf. V Fig. 1, sey der Längendurchschnitt eines Magnets, *abc* ein durch den Magnet geführter isolirter galvanischer Leiter, dessen Fortsetzung aufserhalb des Magnets durch punktirte Linien angedeutet ist. In dieser Figur bildet wirklich, wie Ampère voraussetzt, 1) der ganze galvanische Leiter eine in sich selbst zurücklaufende Linie, 2) der Theil *abc* ein festes System mit dem Magnet. Diese beiden Bedingungen, welche in Fig. 1 erfüllt sind, gelten aber nicht mehr, wenn der Magnet um seine Axe gedreht wird. Zwar wird der isolirte Leiter *abc* in seiner festen Verbindung mit dem Magnet bleiben; aber der Endpunkt *c* wird dabei einen Kreis um die Drehungsaxe beschreiben und dadurch von der übrigen Kette getrennt werden, wie Fig. 2 Taf. V zeigt, wenigstens dann, wenn nicht der ganze Magnet mit einem leitenden Gürtel umgeben wird, den das Ende *c* bei seiner Kreisbewegung immer berührt. Findet diese fortdauernde Berührung statt, so ist aufser den beiden oben unterschiedenen Theilen des Leiters ein dritter vorhanden, nämlich das Stück des Gürtels, welches die Verbindung zwischen *c* und den punktirten Leiter herstellt, welcher von den beiden andern durch seine veränderliche Länge sich wesentlich unterscheidet. Dieser leitende Gürtel wurde von Faraday durch Quecksilber gebildet.

Bei Ampère's Versuch aber, wo *kein isolirter Lei-*

Digitized by Google

ter abc durch den Magnet geführt wird, sondern der Strom *frei* durch den Magnet von *a* nach *c* geht, ist die Voraussetzung nicht zulässig, welche Ampère macht, dafs der durch den Magnet gehende Theil des Stroms sich bei der Drehung des Magnets ganz eben so wie ein durch jenen isolirten Leiter *abc* geführter Strom verhalte, nämlich ein *festes System* mit dem Magnet bilde, folglich an der Drehung selbst zwar Theil nehmen müsse, sie aber nicht hervorbringen könne. Der Magnetismus und der galvanische Strom, wenn sie auch in demselben Träger (einen Stahlcylinder) enthalten sind, bilden doch kein *festes System;* denn nur der Magnetismus haftet an den Stahlmolecülen, und kann nur mit ihnen *zusammen* bewegt werden. Der galvanische Strom haftet dagegen nicht an den Stahlmolecülen, sondern kann sich frei und unabhängig von den letzteren im Innern des Magnets *nach allen Richtungen* bewegen. Daraus leuchtet von selbst ein, dafs dieser Strom und jener Magnetismus keineswegs, wie Ampère thut, als *fest verbundene Körper* betrachtet werden dürfen, die sich mit dem Stahlcylinder zusammen drehen, und deren Wechselwirkung sich stets aufheben müsse. Wenn aber zwar der Magnetismus an die Stahlmolecüle fest gebunden ist, nicht aber der durchgehende galvanische Strom, so folgt, dafs dieser Strom durch jenen Magnetismus zwar den Stahlcylinder bewegen könne, aber nicht umgekehrt. Hiedurch fällt aber der Grund weg, aus welchem Ampère die Drehung eines Magnets, durch welche ein galvanischer Strom *frei* hindurchgeht, erklärte, und diese, durch Versuche aufser Zweifel gesetzte, Erscheinung könnte nach Ampère sogar *unmöglich* erscheinen, was jedoch nicht der Fall ist, wenn man die *physikalische Existenz magnetischer Fluida*, statt Ampères hypothetischer Ströme, in den Stahlmolecülen bei der Erklärung anzunehmen gestattet, wie durch folgende Untersuchung dargethan werden soll. Die Erscheinungen, welche darin betrach-

Digitized by Google

tet werden, sind die von Faraday entdeckten *Inductionserscheinungen*, welche das Analogon von obigen elektromagnetischen Erscheinungen bilden, und von denen leicht eine Anwendung auf die letztere sich machen lassen wird.

I. Allgemeine Bemerkungen.

Bipolare und unipolare Induction.

Es wird die Existenz zweier magnetischer Fluida vorausgesetzt, eines nördlichen und eines südlichen, welche in den Molecülen eines Magnets in gleicher Menge vorhanden, aber von einander geschieden sind. Wird ein solcher Magnet bewegt, so wird in einem benachbarten Leiter ein galvanischer Strom nach bekannten Gesetzen inducirt. Dieser Strom ist so beschaffen, dafs er in zwei Ströme zerlegt werden kann, von denen der eine durch die Bewegung des *nördlichen* Fluidums, der andere durch die Bewegung des *südlichen* Fluidums entsteht. Diese Induction zweier Ströme durch die Bewegung *beider* magnetischen Fluida heifse im Allgemeinen eine *bipolare* Induction. Es ist aber auch eine Induction denkbar, wobei entweder blofs ein magnetisches Fluidum bewegt wird, und also der von dem andern Fluidum inducirte Strom stets Null ist, oder das andere Fluidum bald positive, bald negative Ströme inducirt, deren Summe Null ist, so dafs auch hier blofs derjenige Strom bleibt, welcher vom ersteren Fluidum inducirt wird. Diese Induction eines Stroms durch die Bewegung eines magnetischen Fluidums heifse eine *unipolare* Induction.

Methode.

Man denke sich einen Leiter, welcher die Gestalt eines horizontalen Kreises oder Ringes hat, und bewege in der verticalen Axe dieses Ringes einen blofs nördli-

Digitized by Google

ches Fluidum enthaltenden Körper abwärts, so zeigt sich im Ringe ein galvanischer Strom, dessen Richtung der täglichen Bewegung entgegengesetzt ist. Bei gleichförmiger Geschwindigkeit nimmt der Strom während der Bewegung von unendlicher Höhe bis zur Ringebene von Null an zu, während der Bewegung von der Ringebene bis zu unendlicher Tiefe, nimmt er wieder eben so bis Null ab. Bei dieser ganzen Bewegung ändert sich daher zwar die Stromstärke, nie aber die Stromrichtung im Ringe. Wird endlich der Körper mit dem darin enthaltenen nördlichen Fluidum von unten nach oben zurückgeführt, jedoch nicht in gerader Linie, sondern in einer Kreislinie, deren Mittelpunkt im Ringe liegt, so dafs er dabei stets unendlich weit vom letzteren entfernt bleibt, wobei er gar keine Einwirkung auf den Ring hat, so kann die erste Bewegung wieder von Neuem beginnen und der nämliche Strom im Ringe zum zweiten Male hervorgebracht werden. Auf diese Weise könnte also mit einem Magnet, der blofs *nördliches* Fluidum enthielte, die nämliche Induction beliebig lange fortgesetzt werden, wobei im Ringe zwar die Stromstärke, nie aber die Stromrichtung wechselte. Dasselbe würde stattfinden bei einem Magnet, der blofs *südliches* Fluidum enthielte; die Richtung des Stroms würde dann aber entgegengesetzt seyn. In beiden Fällen kann der Weg des Magneten sehr abgekürzt werden, weil auf allen Wegen, auf welchen der Magnet abwärts durch den Ring hindurchgeht, aufwärts um den Ring herum zur ursprünglichen Stelle zurückkehrt, die Induction gleich ist. Die wesentliche Bedingung einer fortgesetzten gleichartigen Induction mit einem Magnet, welcher blofs *ein* magnetisches Fluidum enthält, besteht also darin, dafs dieser Magnet bei seiner Bewegung abwärts durch den Ring hindurchgeht, aufwärts um den Ring herum, oder umgekehrt. Wird er dagegen sowohl abwärts als aufwärts durch den Ring hindurch oder um den Ring herumge-

Digitized by Google

führt, so wechselt die Richtung des inducirten Stroms und die Totalwirkung ist Null.

Es ist leicht, von diesen Gesetzen die Anwendung auf den *zweiten* Fall zu machen, wo ein Magnet inducirt, welcher *beide* magnetischen Fluida in gleicher Menge enthält, die also beide mit dem Magnet zugleich sich bewegen. Der von beiden Fluidis zugleich in jedem Augenblicke inducirte Strom ist die Summe der Ströme, welche von jedem Fluidum einzeln in diesem Augenblicke inducirt werden, woraus hervorgeht, dafs

1) wenn der Magnet von seiner ursprünglichen Stelle und Lage fort und zurückbewegt wird, so dafs er dabei entweder gar nicht (weder abwärts noch aufwärts) oder beide Mal (sowohl abwärts als aufwärts) durch den Ring hindurchgeht, die Wirkung im Ganzen Null ist, weil sie schon in ihren Theilen verschwindet;

2) wenn der Magnet bei jener Bewegung nur ein Mal (abwärts oder aufwärts) durch den Ring hindurchgeht, die Wirkung im Ganzen auch Null ist, weil das südliche Fluidum einen gleichen aber entgegengesetzten Strom inducirt, wie das nördliche.

Aus dem Gesagten folgt aber keineswegs, dafs eine fortgesetzte gleichartige Induction, wie ein Magnet hervorbringen kann, der blofs *ein* Fluidum enthält, bei einem Magnet, der *beide* Fluida in gleicher Menge enthält, unmöglich sey; es bleibt vielmehr noch ein *dritter* Fall zu betrachten übrig, der in den beiden vorigen noch nicht enthalten, und dann möglich ist, wenn *wirklich* magnetische Fluida *existiren*, und in den Molecülen des Magnets wirklich von einander *räumlich geschieden* sind, nämlich dafs

3) ein magnetisches Molecül so bewegt wird, dafs es durch den Ring weder ganz, noch gar nicht, sondern *halb* durch ihn geht, *halb* aufser ihm bleibt, z. B. dafs diejenige Hälfte, welche *nördliches* Fluidum enthält, abwärts durch den Ring, aufwärts aufsen herumgeht, oder

Digitized by Google

umgekehrt; die andere Hälfte aber, welche *südliches* enthält, immer aufsen bleibt. Die Wirkung ist dann im Ganzen *nicht* Null, weil das eine Fluidum (welches durch den Ring gegangen ist) einen Strom inducirt hat, welcher *nicht* aufgehoben wird, weil das andere Fluidum (welches nicht durch den Ring gegangen ist) keinen oder einen ungleichartigen Strom inducirte, dessen Wirkung im Ganzen verschwindet. Da aber der Ring sowohl wie das magnetische Molecül *feste Körper* sind, so leuchtet ein, dafs dieser dritte Fall nur dann möglich ist, wenn einer von beiden *durchbrochen* wird. Ein magnetisches Molecül kann nun aber nicht so durchbrochen werden, dafs jeder Theil nur *ein* Fluidum enthielte, was nöthig wäre, um *ein* Fluidum allein durch den nicht durchbrochenen Ring zu führen; folglich mufs der *Ring* durchbrochen werden, was leicht geschehen kann: nur ist dabei zu bemerken, dafs während des Durchbrechens des Rings keine Unterbrechung des galvanischen Kreislaufs eintreten darf. Der Ring kann 1) durchbrochen werden ohne Unterbrechung dieses Kreislaufs, wenn jenes untheilbare magnetische Molecül so beschaffen ist, dafs der galvanische Strom mitten *zwischen beide Fluida* hindurchgehen kann; denn jenes Molecül kann dann während der Durchbrechung des Rings, beide Theile *leitend mit einander verbinden*; 2) kann der Ring durchbrochen werden ohne Unterbrechung jenes Kreislaufs, wenn der Kupferdraht, woraus der Ring besteht, vor der Durchbrechung ein Mal um die Mitte des Magnets gewunden wird, und, nach der Durchbrechung, hinter dem Magnet bei c, die Verbindung bei a, Taf. V Fig. 3, erhalten wird. Während dieser Verbindung in a können die durchgeschnittenen Drahtenden abc und $ab'c$ durch a durchgezogen und zuletzt ihre Endpunkte wieder verknüpft werden.

Von diesen beiden Methoden soll hier die erstere genauer untersucht werden. Es ist leicht eine Einrichtung zu treffen, welche der dabei gemachten Voraus-

Digitized by Google

setzung entspricht. Man braucht nämlich blofs einen Stahlcylinder so zu magnetisiren, dafs seine magnetische Axe mit seiner geometrischen zusammenfällt, und ihn dann um diese Axe zu drehen; berührt man dann mit den beiden Enden eines Leitungsdrahts mit dem einen die Drehungsaxe bei *A*, Taf. V Fig. 4, mit dem andern die Peripherie des Cylinders bei *B*, so bildet der Draht mit dem Cylinder einen ringförmigen Leiter *ABCDA*, welcher auch bei der Drehung des Cylinders stets geschlossen bleibt. Es sey nun *ns* ein magnetisches Molecül im Cylinder, an dessen einem Ende *n* das nördliche, am andern *s* das südliche Fluidum sich befindet. Das Molecül sey so beschaffen, dafs ein galvanischer Strom mitten durch geleitet werden kann. Wenn man sich nun denkt, dafs der ringförmige Leiter *ABCDA* durch den Punkt geht, wo sich die Mitte dieses Molecüls jetzt befindet, so sieht man leicht, dafs das nördliche Fluidum *n* bei jeder Umdrehung des Cylinders abwärts durch den Ring der Leitungskette hindurch, aufwärts um diesen Ring herumgeführt wird, wenn wir annehmen, dafs in der Figur *ns* sich bei der Drehung abwärts bewegt, und nach einer halben Umdrehung nach *n's'* gelangt, um dort wieder aufwärts zu gehen. Das südliche Fluidum *s* bleibt dagegen bei der Drehung des Cylinders stets aufser dem Ringe. Unter solchen Verhältnissen kann also ein fortdauernder gleichartiger Strom in der durch den beigesetzten Pfeil angedeuteten Richtung entstehen, wie durch die Erfahrungen Faraday's gezeigt worden, und hier die nachher mitzutheilenden Versuche bestätigen werden.

Nachdem die Grundidee der zu beschreibenden Versuche angegeben worden ist, sollen noch einige Sätze entwickelt werden, welche bei der Anordnung der Versuche im Einzelnen zum Leitfaden gedient haben.

Digitized by Google

Gesetze.

1. Die Induction auf allen Wegen von dem berührten Punkte der cylindrischen Oberfläche zu dem berührten Ende der Drehungsaxe ist gleich, wenn die magnetischen Fluida überall gleichmäfsig geschieden sind.

Vorausgesetzt wird, dafs alle magnetischen Molecüle in dem sich drehenden Cylinder gleich stark sind und gleichweit abstehen, wie wenn der Cylinder z. B. in lauter kleine und gleiche Würfel getheilt wäre, in deren Endpunkten die magnetischen Molecüle lägen. Die Molecüle mögen dann der Drehungsaxe parallele Reihen bilden. Welchen Weg der Strom auch nehme, so mufs er durch alle Molecülen-Reihen von der Oberfläche bis zur Axe hindurchgehen, und die wahrscheinliche Anzahl der magnetischen Molecüle, welche er auf seinem Wege schneidet, ist der Zahl n dieser Reihen proportional; aufserdem ist sie der Länge l jener Molecülen direct und ihrem Abstand a umgekehrt proportional, oder $=\frac{nl}{a}$. Da nun alle Molecüle gleich und gleich entfernt (g. h. l und a constant) angenommen werden, so folgt, dafs die Zahl der Schneidungen auf allen Wegen gleich erwartet werden mufs. Dieser Satz gilt selbst von solchen Wegen, welche über die Drehungsaxe hinaus führen und jenseits noch mehrere Molecülen-Reihen durchschneiden, bis sie endlich zum Ende der Axe gelangen; denn es leuchtet ein, dafs ein solcher Weg jede Reihe jenseits der Axe zwei Mal schneidet, das eine Mal sich entfernend, das andere Mal sich der Axe wieder nähernd, beide Mal mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein magnetisches Theilchen zu treffen. Die Induction durch die Schneidung eines Theilchens auf dem Hinwege wird aber durch die auf dem Rückwege aufgehoben, so dafs der Wahrscheinlichkeit nach die Induction auf einem solchen Umwege im Ganzen Null ist.

Digitized by Google

2. Wenn der galvanische Strom gleichzeitig auf mehreren Wegen von der Oberfläche des Cylinders zur Axe geht, auf denen allen die Induction gleich ist, so ist die Induction eben so stark, als wenn er blofs auf einem Wege hindurchgeht.

Es ist bekannt, dafs wenn man *mehrere* gleiche galvanische Säulen aufbaut, und ihre gleichnamigen Pole unter einander und mit den Enden einer langen Leitungskette verbindet (wenn also alle von jenen Säulen ausgehenden Ströme unmittelbar hinter den Säulen sich vereinigen, dann durch die lange Leitungskette gehen und endlich unmittelbar vor den Säulen sich wieder theilen, um ihren Kreislauf zu vollenden), der Strom in der Leitungskette eben so stark ist, wie wenn die Enden der letztern blofs die Pole *einer* Säule berührten, vorausgesetzt, dafs der Widerstand in der Kette verschwindet. Wendet man diesen Satz auf unsern Fall an, so kann jeder Weg durch den Cylinder dem Wege durch eine Säule verglichen werden, woraus der angeführte Satz folgt, weil der Widerstand im Cylinder gegen den Widerstand in der übrigen Kette verschwindet. Hieraus folgt

3. die Induction ist unabhängig von der Zahl der Punkte, welche an der Oberfläche des Cylinders berührt werden;
4. Die Induction ist unabhängig von der Länge des Cylinders, dessen Molecüle alle gleich stark magnetisch sind;
5. die Induction ist unter sonst gleichen Verhältnissen dem Querschnitt des Cylinders proportional;
6. Wenn unter den verschiedenen Wegen, welche durch den Cylinder gehen, einige sind, für welche die Induction gröfser, andere, für die sie kleiner ist, so wird der Strom eben so stark seyn, als wenn er auf dem letzteren Wege allein durch den Cylinder gegangen wäre.

Digitized by Google

Es ergiebt sich der letzte Satz aus der Vergleichung unseres Falls mit dem eines Leitungsdrahts, der am Ende getheilt zu mehreren *ungleichen* Säulen geführt wird. Denn wenn eine solche Stromtheilung stattfindet, dafs einige Theile durch stärkere, andere durch schwächere Säulen gehen, so wird der Strom in der übrigen ungetheilten Kette eben so stark seyn, wie wenn keine Theilung stattfände und der Strom blofs durch die schwächste Säule ginge, vorausgesetzt, dafs der Widerstand in den Säulen gegen den Widerstand der ganzen Leitungskette verschwindet. Würde ein Theil, statt durch eine Säule, blofs durch einen Leiter geführt, worin auch der Widerstand gegen den Widerstand der ganzen Kette verschwindet, so würde der galvanische Strom in der übrigen ungetheilten Kette ganz aufhören. Es ist leicht, die Anwendung hiervon auf unsern Fall zu machen. Alle Induction müfste verschwinden, wenn man durch eine kupferne Hülse die cylindrische Oberfläche mit der Axe des Magnets verbände.

7. Wenn der Cylinder in allen Theilen gleich stark magnetisch ist, so wird durch zwei Umdrehungen ein Strom inducirt, welcher dem Strome gleich ist, der von demselben Cylinder durch *einen Wechsel* in einer, aus einer Umwindung bestehenden Inductorrolle hervorgebracht wird, vorausgesetzt, dafs der Durchmesser der letzteren gegen die Länge des Cylinders sehr klein ist.

Ist M das magnetische Moment des Cylinders und L seine Länge, und denkt man sich die magnetischen Fluida auf die beiden Endflächen des Cylinders vertheilt, was unter obiger Voraussetzung, dafs alle Theilchen des Cylinders gleich magnetisch sind, verstattet ist, so ist $= \frac{M}{L}$ die Menge des nördlichen oder südlichen Fluidums, welches auf der einen oder andern Endfläche sich befindet. Der durch *einen Wechsel* inducirte Strom S ist dann dem

Strome gleich, der durch *ein* Fluidum $\pm\frac{M}{L}$ inducirt würde, wenn es zwei Mal auf demselben Wege und in derselben Richtung durch den Inductorring geführt würde (vorausgesetzt, dafs der Durchmesser des letzteren gegen die Länge des Cylinders sehr klein ist), wonach man also schreiben kann:

$$S=2c.\frac{M}{L},$$

wo c constant ist, und blofs vom Widerstande der Kette abhängt. Wenn der Inductor mehrere Umwindungen bildet, so müfste c mit der Zahl der Umwindungen multiplicirt werden.

Besteht nun dieser Cylinder aus lauter gleichen und parallelen Molecülen, deren jedes ein magnetisches Moment $=m$ und eine Länge $=l$ hat, und deren Abstand $=a$ ist, so ist die Zahl dieser Molecüle dem Volumen des Cylinders, dividirt durch den Cubus des Abstands a, gleich, oder $=\frac{\pi RRL}{a^3}$, wenn R den Halbmesser des Cylinders bezeichnet. Die Summe der Momente aller Molecülen ist dem Momente M gleich, oder:

$$\frac{\pi RRL}{a^3}.m=M.$$

Befindet sich nun am einen Ende jedes Molecüls $+\frac{m}{l}$ (nördliches) Fluidum, am andern Ende $-\frac{m}{l}$ (südliches) Fluidum, so erhält man die Menge nördlichen (oder südlichen) Fluidums, welche bei jeder Umdrehung des Cylinders durch den Ring der Leitungskette geht, und einen fortdauernden gleichartigen Strom inducirt, wenn man $\pm\frac{m}{l}$ mit der Zahl der Molecülenreihen im Cylinder und mit dem Verhältnifs $\frac{l}{a}$ (welches die Wahrschein-

Digitized by Google

lichkeit mifst, dafs der Strom beim Durchgang durch eine Molecülenreihe ein Molecül schneidet) multiplicirt. Die Menge des inducirenden, bei jeder Umdrehung des Cylinders durch den Ring der Leitungskette hindurchgehenden Fluidums ist also:

$$= \frac{m}{l} \cdot \frac{\pi R R}{a a} \cdot \frac{l}{a} = \frac{\pi R R m}{a^3},$$

denn die Zahl der Molecülenreihen im Cylinder ist dem Querschnitt $\pi R R$ des Cylinders, dividirt durch das Quadrat des Abstands a der Molecüle, gleich. Hiernach ist der durch jede Umdrehung inducirte Strom:

$$s = c \cdot \frac{\pi R R m}{a^3},$$

wo c dieselbe Bedeutung wie früher hat. Vergleicht man nun die beiden Ströme mit einander, so findet man:

$$S = 2s,$$

d. h. der durch zwei Umdrehungen des Cylinders inducirte Strom gleich dem durch *einen Wechsel* hervorgebrachten, vorausgesetzt, dafs der Draht der Inductorrolle blofs eine Umwindung bildet.

8. Wenn einige Theile des Cylinders stärker, andere schwächer magnetisirt sind, so ist der durch zwei Umdrehungen des Cylinders inducirte Strom schwächer als der durch *einen Wechsel*, vorausgesetzt, dafs der Draht der Inductorrolle nur eine gegen die Länge des Cylinders sehr kleine Umwindung bildet.

Unter den Wegen, welche der galvanische Strom durch den Cylinder nimmt, ist einer, welcher durch die meisten schwach magnetisirten Theile geht. Der durch Drehung des Cylinders inducirte Strom ist nach (6.) nicht stärker, als wenn der Cylinder in allen seinen Theilen eben so schwach magnetisirt wäre. Der durch *einen Wechsel* inducirte Strom dagegen wird verstärkt, wenn auch der Magnetismus des Cylinders nicht in al-

Digitized by Google

len, sondern nur in einzelnen Theilen verstärkt wird, woraus sich obiger Satz von selbst ergiebt.

II. Instrumente.

Die Instrumente zur Erregung und Beobachtung der unipolaren Induction waren aus folgenden Theilen zusammengesetzt: *erstens* aus zwei in der Richtung ihrer Axe magnetisirten Stahlcylindern; *zweitens* aus einem Getriebe, womit jene Cylinder um ihre Axe mit einer mefsbaren Geschwindigkeit gedreht werden konnten; *drittens* aus einem, mit Multiplicator versehenen Magnetometer zur Messung der inducirten Ströme; *viertens* aus einer Vorrichtung, um das eine Ende des Multiplicatordrahts mit dem Ende der Drehungsaxe, das andere mit der cylindrischen Oberfläche des Magnets leitend zu verbinden, ohne dessen Drehung zu hemmen; *fünftens* aus einer Inductorrolle, um mit dem nämlichen Magnet die im vierten Hefte der »*Resultate*« beschriebenen Inductionsversuche auszuführen.

1) Die cylindrischen Magnete.

Zwei gehärtete Stahlcylinder, der eine 269^{mm} lang, 23^{mm} dick, der andere 502^{mm} lang, 20^{mm},5 dick, wurden am einen Ende (Nordende) mit einer Spitze versehen, am andern mit einer Schraubenmutter. An letzteres wurde ein gezähntes Rad (mit 40 Zähnen) angesetzt, dessen Axe in eine Spitze auslief, wie Fig. 5 Taf. V darstellt. Der erste Stahlcylinder wurde zwei Mal magnetisirt, das erste Mal schwächer, das zweite Mal stärker, so dafs sein magnetisches Moment dort 65, hier 108 Millionen nach absolutem Maafs betrug. Der zweite Cylinder erhielt ein magnetisches Moment von 450 Millionen.

Digitized by Google

2) Das Getriebe.

Das Getriebe war dasselbe, was im zweiten Hefte der *Resultate* (für 1837) bei Gelegenheit des Inductions-Inclinatoriums beschrieben worden ist [1]). Nur wurde noch ein Rad mit 60 Zähnen hinzugefügt, welches in das an den Magneten befestigte mit 40 Zähnen eingriff. Bei jeder Umdrehung der Kurbel machte der Stahlcylinder 8½ Umdrehungen. Zur Verbindung des Getriebes mit dem Magnet diente ein Gestell, Fig. 6 Taf. V, welches aus einer eisernen Klammer bestand, auf welche das Getriebe angeschraubt wurde, und an deren Ende eine kleine Vertiefung sich befand, in welche die Spitze des am Magnet befestigten Rädchens eingesetzt wurde, während die Spitze am Nordende des Magnets in eine ähnliche Vertiefung einer zweiten Klammer pafste. Die Gestalt der Klammer wurde hiebei darum gebraucht, um zwei grofse Magnete mit ihren Enden dem sich drehenden Magnet von entgegengesetzten Seiten möglichst nähern zu können, was bei einigen Versuchen geschah. Die Klammern wurden dann durch das Gewicht dieser Magnete festgehalten. Wurden die Magnete entfernt, so wurden die Klammern fest an die Tischplatte geschraubt, worauf der Apparat stand.

3) Magnetometer und Multiplicator.

Das zu diesen Versuchen gebrauchte Magnetometer war das im dritten Hefte der *Resultate* beschriebene transportable Magnetometer. Dieses kleine Magnetometer wurde bei diesen Versuchen einem gröfseren darum vorgezogen, weil dort der Multiplicatordraht bei einer geringeren Länge (von etwa 600 Metern) eine gröfsere Zahl von Umwindungen (2000) hatte. Durch ersteres (die geringere Drahtlänge) wurde der Widerstand vermindert, also der inducirte Strom verstärkt, durch letz-

1) S. Annalen, Bd. XXXXIII S. 493.

Digitized by Google

teres (die gröfsere Zahl von Umwindungen) wurde die Kraft des Stroms multiplicirt; durch beides wurde die Ablenkung der Magnetometernadel vergröfsert. Um diese Vergröfserung noch zu vermehren, wurde ein 25pfündiger Magnetstab etwa 2 Meter südlich vom Magnetometer aufgestellt, welcher sein Südende nach Norden kehrte. Der Magnetismus dieses Stabes hielt in der Nadel einem grofsen Theil der erdmagnetischen Kraft das Gleichgewicht, und vergröfserte dadurch die Empfindlichkeit des Magnetometers, wodurch also derselbe Zweck wie durch eine astatische Einrichtung erreicht wurde. Die Schwingungsdauer der Magnetometernadel war zuvor etwa 10 Secunden, und wurde dadurch auf etwa 20 Secunden gebracht.

4) Die Verbindung der Drahtenden mit dem sich drehenden Magnet.

Das eine Ende des Multiplicatordrahts, welches mit dem Ende der Drehungsaxe leitend verbunden werden sollte, wurde an die eiserne Klammer geknüpft, worauf das Getriebe geschraubt war und worin die Spitze lief, welche das Ende der Drehungsaxe bildete. Das andere Ende des Multiplicatordrahts wurde dagegen in eine Schale mit Quecksilber getaucht, welche unter dem sich drehenden Magneten stand. Der Magnet war in seiner Mitte mit einer Messingscheibe umgeben, die sich mit ihm drehte und mit dem untern Rande in das Quecksilber tauchte. Auf diese Weise wurd die Drehung des Magnets durch die Verbindung des letzteren mit den beiden Enden des Multiplicatordrahts nicht gehemmt.

5) Die Inductorrolle.

Ein Stück von der nämlichen Sorte übersponnenen Kupferdrahts, woraus der Multiplicator bestand, wurde um einen hölzernen Ring von 44^{mm} Durchmesser 20 Mal gewunden. Dieser Ring wurde als Inductorrolle gebraucht.

Der

Digitized by Google

Der Widerstand war so klein, dafs er gegen den grofsen Widerstand im Multiplicator vernachlässigt werden konnte; daher die mit dem nämlichen Magnet bald durch Drehung, bald durch den Wechsel dieser Rolle inducirten Ströme unmittelbar die Gröfse der Induction mafsen.

III. Versuche.

Die Magnete, welche zu den folgenden Versuchen gebraucht wurden, waren, wie alle Magnete, nicht in allen ihren Theilen gleichmäfsig magnetisirt, sondern in der Mitte stärker, nach den Enden schwächer. Sie erfüllen also nicht die Bedingung, welche bei den oben angeführten Sätzen vorausgesetzt wurde. Auch läfst sich kein Magnet darstellen, der jene Bedingung genau erfüllte. Mufs man sich also bei diesen Versuchen mit Stäben begnügen, welche von ganz gleichmäfsiger Magnetisirung oft sehr weit entfernt sind, so kann man nicht erwarten, dafs die oben aufgestellten Sätze eine unmittelbare und genaue Anwendung auf diese Versuche finden, und die Stärke der inducirten Ströme sich daraus richtig und genau vorausbestimmen lasse. Obige Sätze können und sollen unter solchen Verhältnissen blofs dazu dienen, eine ungefähre Idee von der Stärke der zu erwartenden Ströme zu geben, oder zu bestimmen, von welcher Gröfsenordnung dieselben etwa seyn sollen. Nur eine *Gränze* der Stromstärke wird dann durch obige Sätze gegeben, der sich die inducirten Ströme nähern, die sie aber nicht erreichen, so lange der Cylinder ungleichförmig magnetisirt ist. Der nächste Zweck der folgenden Versuche ist daher zu prüfen, ob wirklich auf die beschriebene Weise ein Strom entstehe, ferner, ob die Stromstärke von der nämlichen Gröfsenordnung sey, wie die Stärke eines durch den beschriebenen Wechsel inducirten Stroms, endlich, ob, wie nach (8.) erwartet wird, jener Strom von diesem übertroffen wird.

Wenn diese Fragen durch die folgenden Versuche bejahend beantwortet werden, so soll endlich noch versucht werden, die äufseren Verhältnisse bei der *ersteren* Induction so abzuändern, dafs der hervorgebrachte Strom der angegebenen Gränze mehr genähert, und sogar der andere, bisher stärkere, Strom von ihm übertroffen wird. Der Grund, warum der inducirte Strom jene oben festgesetzte Gränze nicht erreicht, dafs nämlich der Magnet nach den Enden zu schwächer als in der *Mitte* ist, kann theilweis oder ganz gehoben werden, durch Annäherung von gröfseren Magneten, welche den Magnetismus der *Enden* verstärken, während der Magnetismus in der *Mitte* fast unverändert bleibt. Wenn man annehmen dürfte, dafs der Magnetismus in der *Mitte* dadurch ganz ungeändert bliebe, aber, statt er vorher im ganzen Stabe hier am gröfsten war, nun am kleinsten würde, so würde sich dann ergeben, dafs der inducirte Strom nie *schwächer* seyn könne, als die oben festgesetzte Gränze angiebt; die also nach dieser Abänderung aus einer *oberen* Gränze in eine *untere* verwandelt worden wäre. Doch sieht man leicht ein, dafs hiebei sehr viel von der Länge und von dem ursprünglichen Magnetismus und der Weichheit des Stahls des Cylinders abhängt. Bei kurzen Cylindern wird der Magnetismus nicht blofs an den Enden, sondern auch bis nahe zur Mitte hin verstärkt werden, desto mehr, je schwächer der Magnet ursprünglich war. Bei langen Cylindern wird der Magnetismus in einiger Entfernung von den Enden nach der Mitte zu wenig oder gar nicht geändert werden. Hiernach kann man erwarten 1) dafs bei Drehung eines kurzen, schwach magnetisirten Cylinders, der zur Verstärkung seiner Enden zwischen zwei festen Magnetstäben liegt, ein Strom inducirt werden wird, der die oben festgesetzte Gränze *überschreitet*, sich jedoch 2) ihr desto mehr *nähert*, je *stärker* der Cylinder magnetisirt wird; 3) wird derselbe Cylinder frei gedreht, *ohne Vorlage* anderer Magnete,

Digitized by Google

so wird der inducirte Strom die festgesetzte Gränze *nicht erreichen*, jedoch sich ihr desto mehr nähern, je stärker der Cylinder magnetisirt wird; aber auch beim höchsten Sättigungsgrade davon noch entfernt bleiben, weil die Ungleichförmigkeit des Magnetismus in der Mitte und an den Enden durch stärkere Magnetisirung zwar geringer werden, aber nie verschwinden kann; 4) bei Drehung eines sehr *langen* Cylinders, auch wenn er stark magnetisirt ist, mufs man dagegen erwarten, dafs der inducirte Strom die oben festgesetzte Gränze *nie erreichen* und ihr dadurch, dafs die Stabenden durch vorgelegte Magnete etwas verstärkt werden, nur wenig genähert werden könne; denn es läfst sich erwarten, dafs die Wirkung der letzteren sich auf keine grofse Entfernung von den Enden erstrecken und nicht vermögen wird, den Magnetismus aller Theile so zu verstärken, dafs er dem der mittelsten Theile gleich käme. Zur Bestätigung werden folgende Versuchsreihen dienen.

Erste Reihe.

Drehung eines kurzen und schwach magnetisirten Cylinders. Die Enden wurden durch magnetische Vorlagen verstärkt.

Der Cylinder war 269^{mm} lang und 23^{mm} dick; sein magnetisches Moment nach absolutem Maafse $=65$ Millionen.

60 Umdrehungen in 7 Secunden.

Drehung vorwärts.			Drehung rückwärts.		
616,3	623,3		743,0	736,0	
626,8	622,1		732,5	737,0	
619,7	621,9	622,56	739,2	736,3	736,54
623,0	623,1		734,8	737,5	
623,2	622,4		738,8	735,9	
622,0			734,5		
617,0	623,1		734,2	736,7	
626,2	622,5		738,0	737,0	
620,7	622,2	622,02	736,5	737,2	737,12
623,0	621,0		737,5	737,2	
620,0	621,3		737,0	737,5	
622,0			737,8		

Die *erste* Columne giebt die Beobachtungen der Maxima und Minima des Magnometerstands während der Drehung; die *zweite* Columne giebt den wahren Stand aus je zwei Beobachtungen, mit Rücksicht auf die Dämpfung berechnet: die zweite Beobachtung wird der ersten um ein Drittel der Differenz genähert; die *dritte* Columne giebt das Mittel von den fünf Ständen der vorigen Columne. Stellt man die Werthe der dritten Columne zusammen, so geben die Differenzen der Stände, welche abwechselnd für die Drehung vorwärts und rückwärts gelten, den durch den inducirten Strom hervorgebrachten Ausschlag verdoppelt:

vorwärts	622,56		
		113,98	
rückwärts	736,54		
		114,52	114,53
vorwärts	622,02		
		115,10	
rückwärts	737,12		

Auf dieselbe Weise wurde der doppelte Ausschlag für 30 Umdrehungen in 7 Secunden gefunden:

$$= 56{,}52,$$

was beinahe die Hälfte des Vorigen ist. Im Mittel kann man hienach 57,02 als den einfachen Ausschlag bei 60 Umdrehungen in 7 Secunden annehmen, d. i. 6,652 als

Digitized by Google

den einfachen Ausschlag bei 1 Umdrehung in 1 Secunde, oder 13,304 bei 2 Umdrehungen in 1 Secunde. Zur Vergleichung wurden mtt dem nämlichen Magnet auch diejenigen Inductionsversuche angestellt, welche im dritten Hefte der Resultate, S. 98 ff., beschrieben worden sind. Zu bemerken ist, dafs die Schwingungsdauer der Magnetometernadel 20″,5 betrug und die Inductorrolle 20 Umwindungen hatte. Die magnetischen Vorlagen mufsten bei diesen Versuchen entfernt werden. Es wird genügen die Beobachtungen der Elongation zusammenzustellen, ohne die Anordnung der Wechsel beizufügen, die man a. a. O. beschrieben findet.

Elongationen.	*a.*	*b.*	Elongationen	*a.*	*b.*
643,0			639,0	8,5	
637,0	8,2		650,7	. . .	16,5
651,2	. . .	17,0	655,5	8,7	
654,0	9,2		642,0	. . .	17,7
642,0	. . .	16,0	637,8	8,5	
638,0	9,0		650,5	. . .	16,7
651,0	. . .	15,2	654,5	8,7	
653,2	8,0		641,8	. . .	16,3
643,0	. . .	15,7	638,2	8,2	
637,5	7,8		650,0	. . .	15,3
650,8	. . .	16,7	653,5	8,0	
654,2	8,6		642,0	. . .	15,5
642,2	. . .	15,2	638,0		

Hiernach ist im Mittel:

$$a = 8{,}45$$
$$b = 16{,}15$$
$$\frac{aa+bb}{\sqrt{ab}} = 28{,}44.$$

Multiplicirt man den letzten Werth mit $\frac{t}{\pi n}$, wo t die Schwingungsdauer der Magnetometernadel ($=20″{,}5$), n die Zahl der Umwindungen der Inductorrolle ($=20$) bezeichnet, so findet man den einfachen Ausschlag, wel-

Digitized by Go

cher 1 Umwindung und 1 Wechsel in 1 Secunde entsprechen würde, =9,279. Vergleicht man hiermit den Ausschlag, welcher oben für 2 Umdrehungen in 1 Secunde erhalten wurde, =13,304, so sieht man, dafs der inducirte Strom, durch welchen letzterer hervorgebracht wurde, der Erwartung gemäfs (siehe oben unter (1.), stärker ist als der, welcher den ersteren Ausschlag bewirkte.

Zweite Reihe.

Drehung eines kurzen, stark magnetischen Cylinders. Die Enden wurden durch magnetische Vorlagen verstärkt.

Der Cylinder war 269^{mm} lang, 23^{mm} dick; sein magnetisches Moment nach absolutem Maafs =108 Millionen. Da die Versuche eben so wie die vorhergehenden gemacht worden sind, so genügt es die Resultate anzuführen. Der doppelte Ausschlag bei 60 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

=152,50,

bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden:

=76,61.

Im Mittel kann man hiernach 76,37 als den einfachen Ausschlag bei 60 Umdrehungen oder als den doppelten Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden annehmen, d. i. 8,91 als den einfachen Ausschlag bei 1 Umdrehung in 1 Secunde, oder 17,82 bei 2 Umdrehungen in 1 Secunde.

Zur Vergleichung hiermit wurden auch die Versuche mit der aus 20 Umwindungen bestehenden Inductorrolle wiederholt, wobei die Schwingungsdauer der Magnetometernadel t=21″,44 betrug. Es ergab sich:

$$a=14{,}22$$
$$b=26{,}94$$
$$\frac{aa+bb}{\sqrt{ab}}=47{,}412.$$

Digitized by Google

Dividirt man den letzten Werth mit

$$\frac{n}{t}\pi = \frac{20}{21{,}44}.3{,}14159\ldots,$$

so findet man den Ausschlag, welcher 1 Umwindung und 1 Wechsel in 1 Secunde entsprechen würde:

$$= 16{,}178.$$

Vergleicht man hiermit den Ausschlag, welcher oben für 2 Umdrehungen in 1 Secunde erhalten wurde:

$$= 17{,}82,$$

so sieht man, dafs der inducirte Strom, welcher den letzteren Ausschlag hervorbrachte, der Erwartung gemäfs (siehe oben unter 2.), nur wenig stärker ist als der, welcher den ersteren bewirkte.

Dritte Reihe.

Drehung eines kurzen, stark magnetisirten Cylinders ohne magnetische Vorlagen.

Der Cylinder war unverändert geblieben, wie bei der zweiten Reihe.

Der doppelte Ausschlag bei 60 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$= 64{,}33,$$

bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden:

$$= 31{,}83.$$

Im Mittel kann man hiernach 32,05 als den einfachen Ausschlag bei 60 Umdrehungen oder als den doppelten Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden annehmen, d. i. 3,74 als den einfachen Ausschlag für 1 Umdrehung in 1 Secunde, oder 7,48 für 2 Umdrehungen in 1 Secunde.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem Ausschlage, welcher nach der vorigen Reihe für denselben Magnet 1 Umwindung der Inductorrolle und 1 Wechsel in 1 Secunde entsprach:

$$= 16{,}178,$$

so sieht man, dafs der inducirte Strom, welcher jenen

Digitized by Google

Ausschlag =7,48 hervorbrachte, der Erwartung gemäfs zwar schwächer als der, welcher diesen Ausschlag =16,178 bewirkte (siehe oben unter 3,), aber doch noch von der nämlichen Gröfsenordnung ist, so dafs man nach No. 8 berechtigt scheint, den Unterschied aus der beträchtlichen Verschiedenheit abzuleiten, die in einem solchen Stabe, dessen Enden durch keine magnetischen Vorlagen verstärkt werden, zwischen dem Magnetismus der mittleren und der Endtheile stattfindet.

Vierte Reihe.

Drehung eines langen, stark magnetisirten Cylinders. Die Enden wurden durch magnetische Vorlagen verstärkt.

Der Cylinder war 502^{mm} lang und 20^{mm},5 dick; sein magnetisches Moment nach absolutem Maafs =450 Millionen. Der doppelte Ausschlag bei 60 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

=194,22,

bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden:

=97,85.

Im Mittel kann man hiernach 97,36 als den einfachen Ausschlag bei 60 Umdrehungen oder als den doppelten Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden annehmen, d. i. 11,36 als den einfachen Ausschlag bei 1 Umdrehung in 1 Secunde, oder 22,72 für 2 Umdrehungen in 1 Secunde.

Zur Vergleichung hiermit wurden die Inductionsversuche mit der aus 20 Umwindungen bestehenden Rolle auch mit diesem Magnet gemacht. Die Schwingungsdauer der Magnetometernadel war dabei t=22″,34 gefunden worden. Es ergab sich dabei:

$$a = 28{,}76$$
$$b = 57{,}69$$
$$\frac{aa+bb}{\sqrt{ab}} = 102{,}01.$$

Digitized by Google

Dividirt man diesen letzteren Werth mit

$$\frac{n}{t}\pi = \frac{20}{22{,}34}.3{,}14159\ldots,$$

so findet man den Ausschlag, welcher 1 Umwindung und 1 Wechsel in 1 Secunde entspricht:

$$= 36{,}27.$$

Vergleicht man hiermit den obigen Ausschlag für 2 Umdrehungen des Cylinders in 1 Secunde:

$$= 22{,}72,$$

so sieht man, dafs der inducirte Strom, welcher diesen letzteren Ausschlag hervorbringt, bei diesem langen Cylinder trotz der Verstärkung seiner äufsersten Enden doch nicht mit dem auf die erste Weise inducirten Strome, welcher den Ausschlag $=36{,}27$ bewirkte, gleich kommt, wie diefs auch vermuthet worden ist (siehe oben unter 4.).

Fünfte Reihe.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte sich immer die in Quecksilber tauchende Messingscheibe in der *Mitte* des Cylinders befunden; in den folgenden Versuchen wurde sie an das *Ende* des Cylinders verschoben, um zu bestätigen, dafs die Länge des Weges, welchen der inducirte Strom im Magnet der Drehungsaxe parallel zurücklegen mufs, keinen Einflufs auf die Stromstärke hat. Der Strom wurde nämlich zuerst an dem von der Messingscheibe entfernteren, sodann an dem der Messingscheibe zunächst liegenden Ende der Drehungsaxe abgeleitet.

Der Cylinder und seine magnetischen Vorlagen blieben wie in voriger Reihe.

1) Ableitung am *entfernten* Ende der Drehungsaxe.

Der doppelte Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$= 57{,}12.$$

Digitized by Google

2) Ableitung am *zunächst* liegenden Ende der Drehungsaxe.

Der doppelte Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$=59{,}08.$$

Aus der Vergleichung dieser beiden Resultate geht von selbst hervor, dafs der inducirte Strom durch den längeren Weg, den er im ersteren Falle der Drehungsaxe parallel im Cylinder zurücklegen mufste, wenigstens *nicht* verstärkt worden ist. Der Unterschied beider Resultate ist zu klein, als dafs man das Gegentheil daraus zu schliefsen berechtigt wäre.

Sechste Reihe.

Drehung eines langen, stark magnetisirten Cylinders ohne magnetische Vorlagen.

Der Cylinder war derselbe wie bei den beiden vorigen Versuchsreihen; die in Quecksilber tauchende Messingscheibe befand sich in der Mitte des Cylinders. Der doppelte Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$=61{,}70,$$

wonach 7,20 der einfache Ausschlag ist für 1 Umdrehung in 1 Secunde, oder 14,40 für 2 Umdrehungen in 1 Secunde.

Vergleicht man dieses Resultat mit dem Ausschlage welcher nach der vierten Reihe bei demselben Magnet 1 Umwindung der Inductorrolle und 1 Wechsel in 1 Secunde entsprach:

$$=36{,}27,$$

so sieht man, dafs der inducirte Strom, welcher jenen Ausschlag $=14{,}40$ hervorbrachte, viel schwächer ist als der, welcher diesen Ausschlag $=36{,}27$ hervorbringt, wie unter obwaltenden Verhältnissen auch vermuthet worden war (siehe oben unter 4.).

Digitized by Google

Siebente Reihe.

Die Versuche der vorigen Reihe wurden wiederholt, indem die in Quecksilber tauchende Messingscheibe an's Ende des Cylinders gerückt wurde, um das in der fünften Reihe gefundene Resultat auch für den Fall, wo keine magnetischen Vorlagen gebraucht werden, zu bestätigen.

1) Ableitung am *entfernten* Ende der Drehungsaxe.

Der doppelte Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$= 20{,}44.$$

2) Ableitung am *zunächst* liegenden Ende der Drehungsaxe.

Der doppelte Ausschlag bei 30 Umdrehungen in 7 Secunden wurde gefunden:

$$= 21{,}66.$$

Auch aus der Vergleichung dieser beiden Resultate geht von selbst hervor, dafs der inducirte Strom durch den längern Weg, den er im ersteren Falle der Drehungsaxe parallel im Cylinder zurücklegen mufste, *nicht* verstärkt worden ist.

IV. Anwendungen.

1) Anwendung auf Ampère's elektrodynamische Theorie der magnetischen Erscheinungen.

Die Erscheinungen der unipolaren Induction finden zunächst eine interessante Anwendung auf Ampères elektrodynamische Theorie der magnetischen Erscheinungen, oder auf die Frage, ob den beiden magnetischen Fluidis physische Existenz zugeschrieben werden müsse, oder ob überall statt ihrer die Annahme fortdauernder galvanischer Ströme im Innern der Magnete zur Erklärung der Erscheinungen genüge. Zur Erklärung der unipolaren Induction scheint die letztere Annahme nicht zu

Digitized by Google

genügen, während die Annahme von der physischen Existenz zweier magnetischer Fluida nicht allein jene Erklärung zu geben scheint, sondern auch zuerst auf die Betrachtung dieser Erscheinungen geführt hat.

Wollte man eine Erklärung der mit dem Namen der unipolaren Induction bezeichneten Erscheinungen aus Ampère's elektrodynamischer Theorie der magnetischen Erscheinungen abzuleiten versuchen, so würde dieser Versuch daran scheitern, dafs galvanische Ströme, nach Ampère, nur in solche Elemente sich auflösen lassen, die in der sie verbindenden geraden Linie anziehend oder abstofsend auf einander wirken. Denn hieraus ersieht man leicht, dafs ein Stromelement in der Ringebene durch einen Strom im Ringe nicht senkrecht gegen den Ring bewegt werden kann, und umgekehrt, dafs eine solche Bewegung des Stromelements keinen Strom im Ringe induciren kann. Die Lebensfrage der unipolaren Induction scheint aber darin zu bestehen, dafs eine Induction in dem Augenblicke stattfinde, wo das inducirende Element in der Ringebene sich befindet, weil, wenn in diesem Augenblicke die Induction Null ist, ein Uebergang von positiver zu negativer oder umgekehrt stattfindet. Das Charakteristische der unipolaren Induction besteht aber darin, dafs ein solcher Uebergang nie vorkommt. Es scheint hiernach vergeblich zu seyn, eine Erklärung der unipolaren Induction in Ampère's elektrodynamischer Theorie zu suchen, so lange wenigstens, als man bei der Zerlegung galvanischer Ströme in solche Elemente stehen bleibt, die einander in der sie verbindenden geraden Linie anziehen oder abstofsen.

Das Vergebliche dieses Bemühens läfst sich noch anschaulicher machen, wenn man das schöne, von Ampère zuerst bewiesene, im Heft 3 der Resultate, S. 51, angeführte Theorem in dieser Beziehung betrachtet, wodurch die magnetischen Wirkungen galvanischer Ströme definirt werden können. Bei diesem Theorem — dafs

Digitized by Google

nämlich an die Stelle eines jeden linearen eine *beliebige* Fläche begränzenden Stroms eine Vertheilung der magnetischen Flüssigkeiten an beiden Seiten dieser Fläche in unmefsbaren kleinen Distanzen von derselben mit vorgedachter Wirkung substituirt werden kann, — achte man *zuerst* darauf, dafs wenn ein linearer in sich zurücklaufender Strom gegeben ist, unendlich viele von ihm begränzte Flächen gedacht werden können; *zweitens*, dafs von der Wirkung des Stroms nur gelten könne, was von den Wirkungen der an allen jenen Flächen vertheilten magnetischen Flüssigkeiten gemeinsam gilt: mit andern Worten, dafs bei dieser Stellvertretung aus der Vertheilung der magnetischen Flüssigkeiten an einer von jenen Flächen nichts gefolgert werden darf, was nicht auch aus der Vertheilung an jeder von den andern Flächen folgt. Nun denke man sich die Ebene eines kleinen kreisförmigen Leiters, durch welchen fortdauernd ein galvanischer Strom geht, der, nach Ampères Hypothese, für ein magnetisches Element gesetzt wird, senkrecht auf der Ebene Taf. V, und AB Fig. 7 sey der Durchmesser des Kreises; zu beiden Seiten in unmefsbar kleinen Distanzen von der Kreisebene denke man sich in AaB und $Aa'B$ das nördliche und südliche Fluidum vertheilt, so kann dieser Leiter so bewegt werden, dafs der Magnetismus bei a durch den Inductorring geht, während a' immer aufserhalb bleibt. Man sieht aber leicht, dafs man hierbei aus der Vertheilung der magnetischen Flüssigkeiten an der Kreisebene etwas geschlossen hat, was aus der Vertheilung derselben an irgend einer andern, von dem nämlichen Kreise begränzten Fläche nicht folgen würde, was folglich von der Wirkung des galvanischen Stroms in jenem Kreise nicht gelten kann.

Digitized by Google

2) Anwendung auf die Vertheilung des Magnetismus im Innern beharrlicher Magneten.

Alle Wirkungen der Magnete, welche gewöhnlich beobachtet werden, sind Wirkungen im äufseren Raume, aus denen bekanntlich kein bestimmtes Resultat über die Vertheilung des Magnetismus im Innern gezogen werden kann. Es lassen sich vielmehr unzählige Arten der Vertheilung des Magnetismus im Innern angeben, welche alle in Beziehung auf jene Wirkungen identisch sind. Es findet sich sogar eine unter diesen verschiedenen Arten, nach welcher im Innern gar kein Magnetismus, sondern aller an der Oberfläche verbreitet ist. Nur *einen* Versuch gab es, wodurch man etwas über die Verbreitung im Innern erfahren und insbesondere erkannt hat, dafs die letztgenannte Vertheilungsart, nämlich an der Oberfläche, in der Natur nicht stattfinde, diefs ist der Versuch, wo man einen Magnet *zerbricht*.

Wir haben aber jetzt in der *unipolaren Induction* Wirkungen eines Magneten kennen gelernt, die er auf die in seinem *Innern* befindlichen elektrischen Fluida ausübt, welche er in strömende Bewegung setzt. Es liegt daher die Anwendung sehr nahe, die man von der unipolaren Induction machen kann, nämlich ohne den Magnet zu zerbrechen, die wahre Vertheilung seines Magnetismus zu untersuchen. Wenn es auch nicht möglich ist, diese Vertheilung dadurch vollständig kennen zu lernen, so ist es doch schon sehr wichtig, darüber nur einige neue Bestimmungen zu erhalten.

Von dem Punkte, wo der Leitungsdraht die cylindrische Oberfläche des Magnets berührt, bis zu dem vom Leitungsdrahte berührten Ende der Drehungsaxe giebt es im Innern des Magnets einen Weg für den galvanischen Strom, wo die Induction am *schwächsten* ist. Dreht man den Cylinder, so ändert sich im Allgemeinen dieser Weg, und beschreibt während einer ganzen Umdre-

Digitized by Google

hung eine krumme Fläche, die wie ein Querschnitt den Cylinder in zwei Theile theilt. Der in dieser Fläche freie Magnetismus verhält sich zum Mittelwerth des freien Magnetismus in einem beliebigen Querschnitt bei dem zuerst untersuchten Cylinder, nach dem Ergebnifs der *dritten* Reihe, wie 7,48 : 16,178; bei dem zweiten Cylinder, nach dem Ergebnifs der *sechsten* Reihe, wie 14,40 : 3627. Denn der durch den *Wechsel* eines (aus 1 Umwindung bestehenden) Inductors inducirte Strom (welcher bei dem *kürzeren* Magnet, wenn er alle Secunden wiederholt wurde, einen Ausschlag =16,178 Skalentheile, bei dem *längeren* Magnet, =36,27, hervorbrachte) giebt ein Maafs des Mittelwerths des freien Magnetismus von allen Querschnitten des Cylinders, während der durch 2 *Umdrehungen* des Cylinders inducirte Strom (welcher bei dem *kürzeren* Magnet, wenn alle Secunden 2 Umdrehungen gemacht wurden, einen Ausschlag =7,48 Skalentheile, bei dem *längeren* =14,40 hervorbrachte, giebt nach dem 6ten Satze, S. 362, ein Maafs des Minimums des freien Magnetismus, der in denjenigen krummen Querschnittsflächen enthalten ist, welche von den verschiedenen Wegen des galvanischen Stroms im Cylinder bei dessen Umdrehung beschrieben werden.

Betrachtet man die Resultate der *fünften* oder *siebenten* Versuchsreihe, wo nämlich die Ableitung des Stroms von der Oberfläche des Cylinders nicht in der Mitte, wie bei den übrigen Versuchsreihen, sondern am Ende stattfand, so findet man (worauf schon oben aufmerksam gemacht wurde) fast dasselbe Resultat, sowohl wenn der galvanische Strom die ganze Länge des Cylinders durchlaufen mufs, um von der Stelle, wo er eintritt, zu der Stelle, wo er austritt, zu gelangen, als auch, wenn er dabei die Länge des Cylinders nicht zu durchlaufen braucht, — d. h. mit andern Worten, die beiden Minima des freien Magnetismus, der in denjenigen

Digitized by Google

krummen Querschnittsflächen enthalten ist, welche bei der Drehung des Cylinders von den verschiedenen Wegen beschrieben werden, die der galvanische Strom von der berührten Stelle der Oberfläche entweder nach dem *nahen* oder nach dem *entfernten* Endpunkte der Drehungsaxe einschlägt, sind nahe gleich, woraus man vermuthen kann, dafs der galvanische Strom nur bei seinem *Eintritt* und *Austritt* (d. i. hier an den nahe gleich stark magnetisirten Enden des Cylinders) von der Oberfläche zur Drehungsaxe übergeht.

Vergleicht man die Resultate der *fünften* und *siebenten* Reihe mit einander, und beachtet, dafs in ersterer der Magnetismus an den Enden (wo der galvanische Strom durchgeht) durch Vorlegung von Magneten sehr verstärkt war, in letzterer aber nicht; so wird der Unterschied, den man findet, nicht auffallen, dafs nämlich der gemessene Ausschlag im ersteren Falle fast drei Mal gröfser als im letzteren ist, oder genau sich verhält wie 58,10 : 21,05. Interessant ist aber zu bemerken, dafs das erstere Resultat, nämlich 58,10 dem in der sechsten Versuchsreihe erhaltenen, nämlich 61,70, zwar nahe, aber doch nicht gleich kommt, ungeachtet dort die Enden des Cylinders (wo der galvanische Strom durchging) durch Vorlegung von Magneten verstärkt worden war, — ein Beweis, dafs diese Verstärkung weit entfernt ist, den Magnetismus jener Enden dem Magnetismus der *Mitte* gleich zu machen, von der in der sechsten Versuchsreihe der galvanische Strom abgeleitet wurde.

Die weitere Ausführung dieser Anwendung mufs einer künftigen Gelegenheit vorbehalten werden.

3) Anwendung auf die Vertheilung des Magnetismus im weichen Eisen.

Besondere Schwierigkeit hat bisher die Untersuchung der Vertheilung des Magnetismus im weichen Eisen gefunden. Das Eisen nimmt nämlich einen stärkeren Mag-

ne-

Digitized by Google

netismus nur an, wenn es einen Magnet berührt oder wenigstens ihm sehr genähert wird, wo es aber an Mitteln fehlt, die Wirkungen, welche vom Eisen ausgehen von den Wirkungen zu scheiden, die unmittelbar vom Magnet herrühren, um so mehr, da letztere nicht als constant betrachtet werden dürfen, weil der Magnet durch Rückwirkung des Eisens eine Aenderung erleidet. Ein solches Mittel giebt nun die unipolare Induction. Denn wenn man den Magnet ruhen läfst und blofs das Eisen dreht, so erhält man eine blofs vom Eisenmagnetismus herrührende Induction, und umgekehrt, wenn man das Eisen ruhen läfst, und blofs den Magnet dreht, so erhält man eine blofs vom Magnet herrührende Induction. Endlich, wenn man auch beide zusammen sich drehen läfst, so kann man doch den Magnetismus in demjenigen Querschnitt des Eisens, wo er am schwächsten ist (an dem vom Magnet abgewendeten Ende) erfahren.

Zum Schlufs dieser Abhandlung mögen einige Worte zur Erklärung der von Ampère zuerst entdeckten Erscheinung, von welcher in der Einleitung die Rede gewesen, beigefügt werden. Es ist bekannt, dafs fast allen magneto-elektrischen Versuchen elektro-magnetische Gegenversuche entsprechen. Die so eben untersuchte Erscheinung der unipolaren Induction gehört dem Bereich der magneto-elektrischen Versuche an, dagegen die in der Einleitung besprochene von Ampère entdeckte Erscheinung gehört dem Bereich der elektro-magnetischen Versuche an, und zwar ergiebt die genauere Prüfung, dafs diese als der Gegenversuch von jener betrachtet werden müsse, und daher ganz auf die nämliche Weise zu erklären sey, so dafs auch der Gegenversuch als Beweis für die Existenz und physische Sonderung der magnetischen Fluida angeführt werden kann. Nach der bekannten Umkehrung, wonach die Inductionsgesetze aus den

Digitized by Google

elektro-magnetischen abgeleitet werden, lassen sich obige Betrachtungen auf diesen Gegenversuch leicht anwenden, und es scheint überflüssig diefs hier weiter auszuführen.

II. *Experimenteller Beweis, dafs ein elektrodynamischer Schraubendraht noch kein Magnet ist.*

Nicht selten findet man jetzt noch die Ansicht ausgesprochen, dafs ein vom elektrischen Strom durchlaufener schraubenförmiger Draht einen Magnet darstelle, aus dem Grunde, weil er an seinen Enden die bekannten magnetischen Erscheinungen zeigt, und sich, bei hinreichender Beweglichkeit, in den magnetischen Meridian stellt. Dafs aber dennoch, freilich auch nach der späteren Berichtigung der Ampère'schen Theorie, zwischen beiden ein wesentlicher Unterschied stattfindet, mag folgender Versuch augenscheinlich machen, den ich vor längerer Zeit in der naturforschenden Gesellschaft hieselbst vorzeigte.

Man verschaffe sich einen hohlen Magnetstab (der meinige war 3 Zoll lang und inwendig 2,5 Lin. weit), füttere ihn mit einer Glasröhre aus und halte ihn senkrecht, z. B. mit dem Nordpol nach oben. Nun schiebe man vorsichtig eine leichte magnetisirte Nähnadel von etwa 9 Lin. Länge mit ihrem Südpol von oben hinein. Sie wird nicht durchfallen, sondern gleich Mahomed's Sarg in der Luft schweben bleiben, zum Theil aus dem Magnet hervorragend. Man kann sie sogar eine Strecke hinunterdrükken, und sie steigt, nach Aufhebung des Drucks, wieder in die Höhe. Bei jenem Schraubendraht begiebt sich aber die Nadel sogleich in die Mitte, und bleibt dort schweben, wenn der Strom stark genug ist. Der Grund dieser Verschiedenheit ist klar, bisher aber wohl nicht so anschaulich gemacht.

P.

Digitized by Google

III. *Ueber die elektrische Zersetzung des Wassers vermittelst einfacher Zinkkupferketten.*

von F. C. Henrici.

In einer sehr schätzbaren, in diesen Annalen (Bd. XXXXIX S. 461) enthaltenen Abhandlung hat Hr. Pfaff die interessante Beobachtung einer *sichtbaren* Wasserzersetzung vermittelst einer einfachen Zinkkupferkette mitgetheilt. Da die Erklärung, welche der vielerfahrene Pkysiker von dieser Erscheinung giebt, mit meinen Erfahrungen über die relative Stärke der elektrischen Contactwirkungen nicht verträglich ist, so habe ich nicht unterlassen können den fraglichen Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu unterwerfen, und erlaube mir jetzt die Ergebnisse derselben hier vorzulegen.

In Hrn. Pfaff's Versuchen waren die Zinkplatte und die Kupferplatte der Kette, beide 8 Zoll im Durchmesser haltend, durch eine mit Kupferdrähten versehene Gasentbindungsröhre leitend mit einander verbunden. In diesem Systeme fand nun, wie Hr. P. ganz richtig erörtert, eine dreifache elektromotorische Action statt, nämlich eine an der Berührungsfläche des Kupferdrahts mit der Zinkplatte, eine zweite zwischen der Zinkplatte und dem flüssigen Leiter der Kette (diluirte Schwefelsäure), und eine dritte zwischen diesem und der Kupferplatte. Alle drei Wirkungen waren anfangs in gleichen Richtungen thätig, eine Erscheinung, deren nächste Ursache ich an einem andern Orte [1]) ausführlicher auseinandergesetzt habe. Hr. P. leitet nun die in der Gasentbindungsröhre erfolgende sichtbare Wasserzersetzung im Wesentlichen von den beiden zuletzt genannten elektrischen Actionen her, und nennt die erstere im vorliegenden Falle

1) In meiner Schrift: „Ueber die Elektricität d. galv. Kette," S. 119.

Digitized by Google

eine untergeordnete und unbedeutende, aus dem Grunde, weil die Polardrähte mit der Flüssigkeit in der Röhre sich nur in sehr kleinen Flächen in Berührung befanden, der aus der Berührung der beiden Metallplatten mit der sauren Flüssigkeit entspringende Strom aber, ungeachtet einer geringen Intensität, durch seine aus der grofsen Ausdehnung der genannten Berührungsflächen hervorgehende Quantität sehr in Betracht komme.

Diese Argumentation kann jedoch aus folgenden Gründen nicht wohl für richtig gehalten werden:

1) Die Kleinheit der Berührungsfläche zwischen den Kupferdrähten in der Zersetzungsröhre und dem zu zersetzenden gesäuerten Wasser übt ihren Einfluſs, nämlich die Verursachung eines bedeutenden Leitungswiderstandes, auf alle elektromotorischen Wirkungen gleichmäfsig aus, nicht minder auf die aus der Berührung der heterogenen Metallplatten mit der Flüssigkeit, als auf die aus der Berührung der heterogenen Metalle unter sich entspringenden.

2) In einem und demselben Leitungssysteme ist die Intensität der elektrischen Strömung ihrer Gröfse (oder Quantität) proportional und nur von den darin vorhandenen Leitungswiderständen abhängig. Es kommt also in dieser Beziehung nicht sowohl auf die Gröfse der Berührungsflächen, als vielmehr auf den Querschnitt, die Leitfähigkeit und die Länge des Leitungsbogens an. Einen besonders grofsen Widerstand bietet bekanntlich immer ein eingeschalteter Zersetzungsapparat dar. Im vorliegenden Falle kommt daher vorzüglich die Intensität der elektromotorischen Action in Betracht, und diese ist weit überwiegend bei der Berührung zwischen dem Zink und dem Kupfer [1]).

3) Es ist erwiesen, dafs die in einer geschlossenen wirksamen galvanischen Kette erfolgende Zersetzung

1) S. meine Schrift, S. 61 etc.

Digitized by Google

der im Leitungsbogen befindlichen Flüssigkeiten secundäre, dem primären entgegengesetzte elektrische Ströme verursacht, welche ihre Entstehung der Anlagerung der durch den letzteren von einander getrennten Bestandtheile der Flüssigkeiten an den diese begränzenden Metallflächen verdanken. Eine unmittelbare Berührung der letzteren mit dem unzersetzten Theile des flüssigen Leiters findet daher in einer geschlossenen Zinkkupferkette nicht mehr statt, und kann also auch keine elektromotorische Wirkung ausüben. Die defsungeachtet darin in der ursprünglichen Richtung vorhandene elektrische Strömung mufs demnach eine andere Ursache haben, und diese kann im vorliegenden Falle nur die unmittelbare oder mittelbare *metallische* Berührung zwischen Kupfer und Zink seyn.

Wenn diesem so ist, so fragt sich, was kann die Ursache der von Hrn. P. beobachteten und gar nicht unbedeutend zu nennenden Wasserzersetzung gewesen seyn? Da dieselbe bekanntlich bei der Anwendung von Platindrähten im Zersetzungsapparate einer einfachen Zinkkupferkette nicht erfolgt, so bleibt nichts Anderes übrig, als ihre Ursache in den von Hrn. P. gebrauchten Kupferdrähten zu suchen, und es mufste mir daher wahrscheinlich werden, dafs eine sichtbare Wasserzersetzung auch mit Drähten von andern Metallen zu bewirken seyn möchte; dieses hat sich nun eben als ein unzweifelhaftes Resultat aus meinen Versuchen ergeben [1]).

Der Zersetzungsapparat, dessen ich mich zu denselben bedient habe, besteht aus einem oben durch einen Pfropfen geschlossenen Cylinderglase *A* (Taf. V Fig. 8), in welchem die Mefsröhre *B* bis ungefähr zur Mitte hin-

1) Der Hr. Verfasser erlaube mir die Bemerkung, dafs dieses Resultat im Allgemeinen auch nicht unbekannt ist. *P.*

Digitized by Google

abreicht. Bei *a* und *a'* ist dasselbe durchbohrt, und an diesen Stellen sind aufsen die Korkstückchen *b* und *b'* befestigt, durch welche die Zersetzungsdrähte *c* und *c'* beliebig weit in die Flüssigkeit eingeschoben werden können. In meinen Versuchen waren die Drähte auf eine Länge von 13 Millimeter mit dem durch Schwefelsäure schwach gesäuerten Wasser in Berührung, und ihre Enden standen 3 Millimeter von einander ab. Das Wasserstoffgas wurde stets an dem mit dem 18 bis 20 Centimeter langen Zinkcylinder der Kette leitend verbundenen Drahte *c'* entwickelt, während der Draht *c* mit dem 180 Centim. hohen und 90 Centim. weiten cylindrischen Kupfergefäfse der Kette in metallischer Verbindung stand. Der innere Raum dieses letzteren war durch einen hohlen Holzcylinder mit dünnen Wänden in zwei Zellen getheilt, von denen die innere mit schwefelsaurem Wasser, die äufsere mit einer ziemlich gesättigten Kupfervitriollösung gefüllt war. Alle angewandten Zersetzungsdrähte waren 0,8 Millimeter dick.

Hinsichtlich dieser Drähte ist nun Folgendes zu bemerken. Wenn dieselben von Kupfer oder von Zink sind, so wird durch ihre Verbindung mit dem Kupfer und dem Zink der Kette offenbar nur eine einzige elektrische Erregung veranlafst; bestehen dieselben aber aus andern Metallen, so finden zwei Berührungen heterogener Metalle und damit zwei elektrische Erregungen statt, deren Wirkungen jedoch in allen Fällen der Wirkung einer einfachen Berührung von Kupfer und Zink gleichkommen, indem diese beiden Wirkungen, wenn das Metall der Drähte in der Spannungsreihe zwischen dem Kupfer und Zink steht, gleiche Richtungen haben und sich daher summiren, dagegen, wenn das fragliche Metall unter dem Kupfer steht, einander entgegengesetzt sind und sich daher schwächen, woraus in beiden Fällen eine der Berührungswirkung von Kupfer und Zink gleichkommende Wirkung hervorgeht.

Digitized by Google

Meine Versuche haben nun die folgenden Ergebnisse geliefert:

Zersetzungsdrähte von:	Gasmengen Cub. Centim.	Zeitdauer Minuten.	Berechn. Gasmengen in 60 Min. Cub. Ctm.
Platin	0	—	0
Silber [1])	0,2	45	0,3
Kupfer	1	5	12
Messing	2	7	19
Stahl (geglüht) [2])	2	3,5	34
Zinn	1,8	3	36
Zink	1,8 [3])	1,5	72

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, auch wenn man ihnen wegen der mit allen solchen Zersetzungsversuchen verknüpften minderen Genauigkeit nur eine annähernde Richtigkeit zugestehen will, und unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs die Ableitungsdrähte in den vorliegenden Versuchen eine durchaus passive Rolle gespielt haben, das sehr bemerkenswerthe Resultat, *dafs die an den Ableitungsdrähten entwickelten Gasmengen mit der Oxydabilität der Zuleitungsdrähte zugenommen haben.* Bei der Wichtigkeit, welche dieses Resultat für die Lehre vom Uebergangswiderstand zu haben schien, habe ich versucht dasselbe noch auf eine andere Weise zur Anschauung zu bringen, und zu dem Zwecke Zersetzungsdrähte von solchen *heterogenen* Metallen angewandt, die in der Spannungsreihe einander sehr nahe stehen, und daher die Elektricitätsbewegung in der Kette nicht merk-

1) Am Zuleitungsdrahte zeigten sich wenige sehr zarte Sauerstoffbläschen und eine langsame Oxydation derselben.

2) Die chemische Wasserzersetzung lieferte keine mefsbare Gasmenge.

3) Durch die Wirkung der Kette wurde die chemische Wasserzersetzung am Zuleitungsdrahte so gut wie ganz aufgehoben. Da dieses mithin auch am Ableitungsdrahte der Fall seyn mufste, so habe ich die daselbst entwickelte Gasmenge unvermindert aufgeführt.

Digitized

lich abändern konnten. Mit denselben habe ich folgende Resultate erhalten:

Zuleitungs-drähte von:	Ableitungs-drähte von:	Gasmenge Cub. Cent.	Zeit-dauer Minut.	Gasmenge in 60 Min. Cub.Ctm.
Silber	Kupfer	unmefsbar wenig	—	—
Kupfer	Silber	1	5	12
Platin	Kupfer	0	—	0
Kupfer	Platin	2	9	13,3
Platin	Silber	0	—	0
Silber	Platin	0,5	28	1

Aus diesen Daten folgt, wie man sieht, das bereits angegebene Resultat mit gleicher Evidenz, als aus den vorigen, und es kann demnach als unzweifelhaft angesehen werden, dafs das Hindernifs, welches elektrische Ströme beim Uebergange aus Metalldrähten in mit Schwefelsäure versetztes Wasser antreffen, mit der Oxydabilität dieser Drähte abnimmt. Da ich begierig war die Stromgröfsen unter den verschiedenen Umständen genauer kennen zu lernen, als sie sich aus den beobachteten Gasmengen ergeben, so habe ich eine Reihe von Messungen mit Hülfe einer Sinusbussole unternommen, und auf diesem Wege die folgenden Resultate erhalten:

Zersetzungsdrähte von:	Ablenkungen.	Relative Stromgröfsen [1]).
Platin	0° 1′ [2])	0,00029
Silber	0 6	0,00175
Kupfer	0 8	0,00233
Messing	0 18	0,00524
Stahl	8 26	0,14666
Zinn	9 11	0,15959
Zink	28 17	0,47639.

1) Nämlich die Sinus der Ablenkungswinkel.

2) Diese Zahl möchte ich gerade nicht verbürgen; gewifs ist jedoch, dafs sie nicht zu klein, sondern eher noch zu grofs ist. Eine geringe Ablenkung fand übrigens wirklich statt.

Digitized by Google

Mit Hülfe dieser Zahlen lassen sich die Widerstände berechnen, welche dem Zersetzungsapparate in den einzelnen Versuchen, je nach der Beschaffenheit der angewandten Zersetzungsdrähte, eigen gewesen sind. Aus der bekannten Formel:

$$Q=\frac{A}{R+r},$$

in welcher im vorliegenden Falle R den Widerstand der Kette mit Inbegriff aller unveränderlichen Leitungsstücke, r aber den veränderlichen Widerstand des Zersetzungsapparates bezeichnet, ergiebt sich nämlich:

$$r=\frac{A}{Q}-R,$$

Vorläufige Versuche haben mir für R, ausgedrückt in einer Länge von 1 Millim. dickem Kupferdraht, einen Werth von 27,0 Meter geliefert [1]), und daraus folgt $A=113{,}4$. Jene Formel wird daher durch Einführung dieser Zahlen zu:

$$r=\frac{113{,}4}{Q}-27,$$

und hieraus ergeben sich sodann folgende, ebenfalls in Längen von 1 Millim. dickem Kupferdraht ausgedrückte Widerstände des Zersetzungsapparates bei Anwendung der verschiedenen Drahtgattungen:

Zersetzungsdrähte von	Widerstände des Zersetzungsapparats absolut in Met.	bezogen auf Zinkdrähte.
Zink	211	1
Zinn	683	3,24
Stahl	746	3,54
Messing	21614	102
Kupfer	48642	231
Silber	64773	307
Platin	391007	1853

1) Ich erhielt nämlich, bei Einschaltung zweier 0,32 Millim. dicker Kupferdrähte von 11,0 und 17,3 Meter Länge in den Bogen der Kette anstatt des Zersetzungsapparates, Ablenkungen von 57° 16′ und 35° 22′, woraus $R=27$ M. folgt.

Diese Thatsachen sind ohne Zweifel sehr merkwürdig. Da der Zersetzungsapparat unter den verschiedenen Umständen keine andere Veränderung als einen Wechsel seiner Leitdrähte erlitten hat, und da die Verschiedenheit des Leitvermögens der letzteren wegen ihrer geringen Länge, welche nicht über 8 Centimeter betrug, gar nicht in Betracht kommen kann, so bleibt als nächste Hauptursache der aus der obigen Zusammenstellung hervorleuchtenden sonderbaren Verschiedenheit unter den Wirkungen der verschiedenen Drahtgattungen nur eine Verschiedenheit des Elektricitätsüberganges aus den verschiedenen Zuleitungsdrähten in das gesäuerte Wasser übrig. Was kann nun aber bei den verschiedenen Drähten eine solche räthselhafte Verschiedenheit dieser Art begründen, in deren Folge der mit Platindrähten versehene Zersetzungsapparat einen mehr als 1800 Mal gröfseren Uebergangswiderstand dargeboten hat, als derselbe Apparat unter Anwendung von Zinkdrähten von gleicher Länge und Dicke? Da es nicht zweifelhaft seyn kann, dafs der innere Vorgang an den Oberflächen aller angewandten Leitungsdrähte in den Augenblicken der Kettenschliefsung der nämliche gewesen ist, dafs, mit andern Worten, daselbst in allen Fällen eine Wasserzersetzung begonnen hat, so begreift sich, dafs mit der Zunahme der Oxydabilität der Metalle die Absorption des frei werdenden Sauerstoffs, d. h. die Oxydation der Zuleitungsdrähte, und damit auch die an den Ableitungsdrähten frei werdende Wasserstoffmenge gleichmäfsig zunehmen mufste, wie es in meinen Versuchen dann auch in der That der Fall war. Am Platindrahte fand nun eine Absorption von Sauerstoff entweder gar nicht oder doch nur in äufserst geringer Menge statt; und da dieses Metall noch dazu die Fähigkeit, die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff sogar dann, wen diese sich in einem völlig entwickelten gasförmigen Zustande befinden, zu ermitteln, in einem sehr eminenten Grade be-

Digitized by Google

sitzt, so wird es begreiflich, warum das Platin, als Zuleiter in einem Zersetzungsapparate gebraucht, eine bleibende Trennung der im Wasser verbundenen Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome nur in sehr unbedeutendem Maafse zuläfst (wenn nämlich der wirksame elektrische Strom nur von geringerer Gröfse ist, wie bei einer einfachen Kette), während bei den übrigen von mir angewandten Metallen die auch ihnen unzweifelhaft zukommende Wasserbildungsfähigkeit theils an sich schwächer als beim Platin ist, theils durch ihre Oxydation, und zwar im Verhältnifs zu dieser, überwogen wird.

Es führen also auch meine Versuche, übereinstimmend mit Faraday's ausgebreiteten Erfahrungen, zu der Annahme, dafs eine Durchleitung elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten nur dann stattfinde, wenn diese dadurch zersetzt werden. Aber aus meinen Versuchen folgt zugleich mit Evidenz, dafs dabei die Natur des zuleitenden Metalls den bedeutendsten Einfluſs ausübt; und es fragt sich daher, ob nicht 1) in den wenigen von Faraday angegebenen Flüssigkeiten, welche den elektrischen Strom, ohne zersetzt zu werden, zu leiten vermögen sollen, eine dennoch dabei stattfindende, wenn auch schwache elektrische Zersetzung durch Anwendung oxydabler oder überhaupt chemisch angreifbarer Metalle als Zuleiter beträchtlich sollte beschleunigt und auf diese Weise deutlich wahrnehmbar gemacht werden können [1])

1) Ich erinnere hier zugleich noch an ein anderes sehr empfindliches Prüfmittel für elektrische Flüssigkeitszersetzungen, nämlich an die Entwicklung einer (sogenannten) Polarität an den die Flüssigkeit begränzenden Metallflächen. Ich kann bei dieser Gelegenheit die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs mir die Frage, ob eine Durchleitung sehr schwacher elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten ohne eine Zersetzung derselben möglich sey, den Fragen, ob sehr schwache Wärmestrahlen und Lichtstrahlen in Körper eindringen können, ohne in denselben Wärme und Phosphorescenz zu entwickeln (dieses in äufserster Strenge genommen), ganz analog zu seyn scheint. Alle diese Fragen lösen sich am Ende in die allgemeinere auf: Uebt durchaus jede Aether-

Digitized by Google

(in welchem Falle auch der elektrische Strom gleichzeitig an Gröfse würde zunehmen müssen), und ob nicht auch 2) durch dasselbe Mittel bei manchen von Faraday als Nichtleiter bezeichneten Flüssigkeiten ein geringeres Leitvermögen zu erkennen seyn sollte? Ueberhaupt stellt sich das elektrische Leitvermögen der Flüssigkeiten oder, genauer gesprochen, vielmehr ihr Vermögen, elektrische Ströme aufzunehmen, nach dem Vorigen als etwas sehr Bedingtes dar. Es öffnet sich hier dem Versuche ein Feld, welches gewifs eifrig bearbeitet zu werden verdient. Ich selbst habe in dieser Beziehung einen vergleichenden Versuch mit concentrirter Kochsalzlösung gemacht und den Widerstand des damit gefüllten Zersetzungapparates bei Anwendung von Zinkdrähten mehr als 3100 Meter grofs gefunden, was dem Funfzehnfachen des dem gesäuerten Wasser mit Anwendung gleicher Leitdrähte zukommenden Widerstandes gleichkommt. Die Wasserzersetzung war dabei sehr unbedeutend, trat aber selbst an eingesetzten Kupferdrähten sogleich deutlich ein, als der Lösung ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wurde, obgleich die Wirkung der Kette schon sehr abgenommen hatte.

Bei den mit der Bussole ausgeführten Messungen habe ich deutlich wahrgenommen, dafs die Ablenkungen der Nadel nicht im Augenblick der Kettenschliefsung am gröfsten waren, sondern allmälig, aber doch ziemlich rasch, bis zu einem Maximum stiegen und bald darauf wieder zu sinken anfingen; letzteres ohne Zweifel deshalb; weil die zunehmende Dicke der Oxydschicht am

bewegung materielle Wirkungen aus, oder giebt es für diese eine von der Intensität der Aetherbewegung abhängige Gränze? In aller Strenge können offenbar Versuche keine Antwort auf diese Fragen geben. Dafs aber auch äufserst schwache elektrische Ströme noch materielle (chemische) Wirkungen auszuüben vermögen, zeigt die durch dieselben hervorzurufende elektrische Polarität an den eine leitende Flüssigkeit begränzenden starren Leitern unwidersprechlich.

Digitized by Google

Zuleitungsdrahte der fortschreitenden Oxydation desselben und damit der Fortbewegung der Elektricität ein wachsendes Hindernifs entgegenstellte. Man wird daher durch Vergröfserung der zuleitenden Metallfläche eine länger dauernde Wirkung erhalten und dadurch auch ihre Stärke beträchtlich steigern können, indem durch eine solche Vergröfserung der metallischen Begränzungsflächen des flüssigen Leiters zugleich der mittlere Querschnitt des wirksamen Theils des letzteren vergröfsert wird. Eben dieses ist auch bereits durch frühere Versuche von Fechner und neuere von Lenz erwiesen worden, aus welchen nicht minder auch eine mit der Zunahme der chemischen Action am zuleitenden Metalle verknüpfte Abnahme des in Rede stehenden Widerstandes unzweifelhaft hervorgeht.

Von dem im Vorigen erörterten, vom zuleitenden Metalle ausgeübten Uebergangswiderstande ist wohl zu unterscheiden der andere, vorzugsweise an der ableitenden Metallfläche stattfindende Uebergangswiderstand, über welchen ich an einem andern Orte [1]) ausführlicher geredet habe. Zwar zweifle ich nach den im Vorigen besprochenen Thatsachen nicht daran, dafs dieser im Allgemeinen gegen jenen in seiner Gröfse beträchtlich zurückstehen werde; aber die a. a. O. beleuchteten, und besonders auch die von Hrn. Poggendorff neustens [2]) mitgetheilten Thatsachen lassen doch keinen Zweifel an seiner Existenz zu. Beide müssen offenbar aus ganz verschiedenen Ursachen entspringen; bei dem am zuleitenden Metalle vorhandenen entsteht die theilweise Vernichtung der elektrischen Bewegung aus dem eigenthümlichen Verhalten der dasselbe begränzenden Flüssigkeitatome, wogegen der am ableitenden Metalle vorhandene Widerstand, wie ich glaube, von einer wirklichen Schwierig-

1) In meiner bereits angeführten Schrift. S. 159.

2) Diese Annalen, Bd. L S. 255.

Digitized by Google

keit des Ueberganges der elektrischen Bewegung aus einer Flüssigkeit in einen starren Leiter hergeleitet werden mufs, welche Schwierigkeit übrigens auch, nur in einem ausnehmend geringeren Grade, beim Uebergange der elektrischen Bewegung aus einem starren in einen flüssigen Leiter stattfinden wird, und deren eigentliche Beschaffenheit, meinen Ansichten zufolge, in einer Reflection der elektrischen Bewegung an den Gränzflächen irgend welcher heterogener leitender Mittel zu suchen ist. Wenn, wie es scheint, auch dieser Uebergangswiderstand unter dem Einflufs der chemischen Beziehung des flüssigen Leiters zu den angränzenden Metallen (namentlich dem ableitenden) steht, so kann, glaube ich, die Ursache davon nur in der eben damit zusammenhängenden gröfseren oder geringeren Innigkeit des Contacts zwischen starren Körpern und Flüssigkeiten liegen. Die chemische Action an sich kann wohl keinen günstigen Einflufs in der fraglichen Beziehung ausüben; vielmehr mufs sie in sofern sogar als hinderlich angesehen werden, als dadurch die ableitende Metallfläche mit weniger gut leitenden Stoffen belegt wird [1]).

Mit beiden Uebergangswiderständen vermischt sich leider, wohl in allen Fällen, diejenige Schwächung der Kettenwirkung, welche aus der immer eintretenden Po-

1) Ich erlaube mir noch die Bemerkung, dafs nicht alle von Herrn Poggendorff (a. a. O. S. 261) angeführten Thatsachen blofs auf den fraglichen Uebergangswiderstand zu beziehen sind. Namentlich ist die durch die Benetzung eines ableitenden Platinstreifens mit Salpetersäure zu bewirkende Stromverstärkung gröfstentheils unstreitig der zwischen beiden Körpern stattfindenden, nicht unbeträchtlichen elektromotorischen Action, welcher zufolge das Platin positiv elektrisch, also für den Strom der Kette günstig, erregt wird, zuzuschreiben, wenngleich auch der in Rede stehende Uebergangswiderstand dadurch vermindert werden mufs, da die Salpetersäure und eben so auch viele andere stark wirkende Flüssigkeiten (z. B. Schwefelsäure und Aetzkalilösung) sich an starre Flächen, auch an von ihnen nicht chemisch angegriffene, ungemein dicht anlegen.

Digitized by Google

larisirung der mit dem flüssigen Leiter in Berührung stehenden Metallflächen (wenigstens der ableitenden) entspringt, und welche auch in meinen Versuchen einigen Einfluſs ausgeübt haben wird, in sofern nämlich die Intensität der elektrischen Erregung der Metalle durch den Wasserstoff, von dem Stande derselben in der Spannungsreihe abhängig, — beim Platin am gröſsten, beim Zink am schwächsten und bei den übrigen von mir angewandten Metallen von einer dazwischenfallenden Stärke, ist. Ich zweifle jedoch, daſs die Unterschiede in dieser Wirkung einen irgend beträchtlichen Einfluſs auf die erhaltenen Resultate gehabt haben mögen, welcher übrigens, nach dem so eben Angegebenen, in gleichem Sinne wie die Oxydabilität von einem Metalle zum andern zugenommen haben muſs, weil dadurch in eben diesem Sinne die Stromgröſsen zugenommen haben müssen. Man wird auch annehmen dürfen, daſs diese Unterschiede in den stattgehabten Polarisationswirkungen einigermaſsen compensirt worden seyen durch das in entgegengesetzter Richtung zunehmende und abnehmende (mehr mechanische) Leitungshinderniſs, welches sowohl die Oxydschicht am Zuleitungsdrahte, als auch die Wasserstoffentwicklung am Ableitungsdrahte hervorgebracht haben müssen, indem dadurch die Continuität des flüssigen Leiters mehr und weniger unterbrochen, und die Zahl der Berührungspunkte desselben mit den beiden Drähten mehr und weniger vermindert worden ist. Man ersieht aus solchen Betrachtungen, wie mannichfaltig die Wirkungen sind, die in allen geschlossenen galvanischen Bogen, welche flüssige Leiter als Glieder enthalten, vorhanden sind.

Aus meinen Versuchen ist nicht zu ermitteln, welchen Antheil an den beobachteten Widerständen der Leitungswiderstand des flüssigen Leiters gehabt hat. Da indessen auch selbst bei den Zinkdrähten der Uebergangswiderstand, besonders aber der am Zuleitungsdrahte vorhandene, a priori nicht geradezu als unbedeutend an-

Digitized by Google

genommen werden kann, indem die Anwendung noch leichter oxydabler Metalle ohne Zweifel eine noch gröfsere Verminderung desselben zur Folge gehabt haben würde, so wird man den Leitungswiderstand der Flüssigkeiten vielleicht in den meisten Fällen als geringfügig im Vergleich zu dem in Rede stehenden Uebergangswiderstande betrachten dürfen; auch wird man zur Ermittlung desselben andere Wege, als die bisher betretenen, einschlagen müssen, und die bisherigen Angaben über das Leitvermögen der Flüssigkeiten können daher nicht für richtig gehalten werden.

Wie einflufsreich übrigens auch das chemische Verhalten der zuleitenden Metallfläche auf den Strom der Kette ist, so darf man darin doch keineswegs eine Beziehung zu den Richtungen suchen, welchen die durch den elektrischen Strom von einander getrennten Bestandtheile aller flüssigen Leiter folgen, und welche Richtungen (wie sich aus der Anwendung kräftigerer Ströme mit Elektroden von Platin längst ergeben hat) einem festbestimmten allgemeinen Gesetze unterworfen sind, dessen einfachster Ausdruck mir der zu seyn scheint, *dafs am zuleitenden Metalle stets der acidere, am ableitenden der basischere von den beiden getrennten Bestandtheilen des flüssigen Leiters ausgeschieden werde.* Der innere Grund dieses bedeutungsvollen Gesetzes ist bis jetzt, ungeachtet vielfacher, von mehreren ausgezeichneten Physikern darauf verwandten Bemühungen, völlig unbekannt. Ich selbst bin zwar kürzlich durch fortgesetztes Nachdenken zu Vorstellungen gelangt, welche über diesen schwierigen Gegenstand ein unerwartetes Licht zu verbreiten scheinen, trage jedoch Bedenken, dieselben, da sie noch zu neu und, begreiflich, ganz hypothetischer Natur sind, schon jetzt öffentlich auszusprechen.

Schliefslich will ich noch einen Blick auf den Zinkcylinder der Kette werfen. Die Oberfläche desselben befand sich offenbar unter gleichen Umständen, wie die Ober-

Digitized by Google

Oberfläche der Zuleitungsdrähte im Zersetzungsapparate, in sofern aus beiden der Uebergang der elektrischen Bewegung in die von ihnen begränzte Flüssigkeit stattfand. Die Oxydation des zuleitenden Zinkdrahts erfolgte sehr rasch und mit dem bemerkenswerthen Umstande, dafs an demselben die chemische Wasserzersetzung so gut wie ganz aufhörte. Da nun der elektrische Strom einer jeden galvanischen Kette in allen Querschnitten des geschlossenen Leitungsbogens genau dieselbe Gröfse [1]) besitzt, so mufs eben diese Gleichheit der Stromgröfse auch an den beiden in Rede stehenden Zinkflächen stattgefunden haben; es müssen daher an beiden Oberflächen vollkommen gleiche Mengen von Wasser *elektrisch* zersetzt worden, und mithin mufs *die aus der elektrischen Action entspringende* Oxydation der Oberfläche des Zinkcylinders fast unendlich gering im Vergleich zu der des zuleitenden Zinkdrahts (wie auch der übrigen Zuleitungsdrähte) gewesen seyn. Hieraus ergiebt sich mit Evidenz, dafs die durch das Zink in fast allen wäfsrigen Flüssigkeiten bewirkte *chemische* Wasserzersetzung, weit entfernt, die Quelle der elektrischen Strömung in irgend einer, aus heterogenen Metallen gebildeten galvanischen Kette zu seyn, vielmehr als das gröfste Hindernifs für die ökonomische Herstellung kräftig und constant wirkender galvanischer Apparate angesehen werden mufs; und man kann daher als Ziel aller auf diesen Gegenstand gerichteten Bestrebungen Folgendes aufstellen: entweder 1) eine gutleitende und durch das Zink keine chemische Zersetzung erleidende Flüssigkeit aufzusuchen; oder 2) dem Zink auf irgend eine, seine elektromotorische Kraft nicht vermindernde Weise sein Wasserzersetzungsvermögen zu nehmen, was, wie es scheint, durch eine Amalgamation seiner Oberfläche nur unvollkommen bewirkt wird; oder endlich 3) für das Zink ein anderes,

1) Die *Intensität* desselben steht dagegen bekanntlich zu der Gröfse der Querschnitte im umgekehrten Verhältnisse.

Digitized by Google

mindestens gleich positives und mit dem Wasserzersetzungsvermögen entweder gar nicht oder doch nicht in höherem Grade begabtes Metall in Anwendung zu bringen. In allen Fällen hat man indessen einen flüssigen Leiter zu wählen, welcher das elektrisch gebildete Oxyd rasch fortzuschaffen vermag.

Zusätze.

I. Wenn Unterschiede in der Gröfse der Berührungsflächen heterogener Körper überhaupt elektrische Ströme zu erzeugen vermöchten, so müfste es auch wirksame zweigliedrige elektrische Ketten geben. Ueber die gänzliche Wirkungslosigkeit aller, namentlich auch der aus einem Metalle und einer Flüssigkeit bestehenden wahrhaft zweigliedrigen Ketten aber, d. h. solcher, in denen zwischen den beiden Berührungsstellen des Metalls mit dem flüssigen Leiter kein anderer Unterschied, als ein Unterschied in den Gröfsen der Berührungsflächen stattfindet, habe ich mich in meiner mehrerwähnten Schrift (S. 122) bereits ausführlich ausgesprochen. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich indessen auch mit den im Vorigen angegebenen Hülfsmitteln einige darauf bezügliche Versuche angestellt, und zu dem Zwecke in dem Zersetzungsapparate einen Kupferdraht und einen Zinkdraht, beide mit den gleichnamigen Metallen der Kette verbunden, angewandt, so dafs hier zwei zweigliedrige Ketten, eine von Zink und eine von Kupfer, gebildet waren, deren Wirkungen sich, wegen der Richtung in den stattfindenden elektrischen Erregungen, hätten summiren müssen. Das Resultat von vier verschiedenen Versuchen war aber, dafs der Zinkdraht in dem Zersetzungsapparate, im offenen und im geschlossenen Zustande des Leitungsbogens, völlig gleiche Mengen Gas in gleichen Zeiten lieferte, nämlich 12 Kubikcentimeter in beziehungsweise $17\frac{1}{4}$ und $17\frac{1}{6}$ Minuten.

Digitized by Google

II. Da die Sinusbussole bei galvanometrischen Versuchen künftig häufiger in Anwendung kommen dürfte, so wird es nicht unzweckmäfsig seyn, über diesen schätzbaren Apparat hier noch einige Bemerkungen mitzutheilen.

Zuvörderst leuchtet von selbst ein, dafs eine concentrische Anbringung des auf der Kreisalhidade beweglichen (einfachen oder multiplicatorisch gewundenen) Leitdrahts [1]) und der mit demselben verbundenen Magnetnadel ganz unnöthig ist, indem eine Excentricität dieser Art in allen vorkommenden Lagen dieselbe bleibt, und daher auf die Messungen keinen Einfluſs ausüben kann, da der Erdmagnetismus den Polen der Nadel in jede Lage folgt. Es bedarf jedoch der Untersuchung, in wiefern die constante Stellung der Nadel gegen den Leitdraht auf die Messungen etwa einwirken möge. Ist CA (Taf. V Fig. 9) die Richtung des magnetischen Meridians, CB die Stellung des auf die Magnetnadel wirkenden Leitdrahts, CD die Richtung der magnetischen Axe der Nadel in der Gleichgewichtslage und zugleich das Maafs der Mittelkraft, durch welche die Nadel in dieser Lage erhalten wird, so müssen wir, um die Componenten zu bekommen, von D aus senkrecht gegen CB (übereinstimmend mit der Richtung der vom Leitdrahte ausgehenden Wirkung) die Linie DA ziehen, und haben dann für die dadurch fixirten Componenten CA und DA, von denen die erste die Kraft des Erdmagnetismus E, die letzte die Kraft des Leitdrahts Q (d. h. die Gröfse des elektrischen Stromes) vorstellt, die Relation:

$$\frac{DA}{CA} = \frac{Q}{E} = \frac{\sin\alpha}{\sin\gamma}.$$

Nun ist $\gamma = 90^\circ - \beta$ und $\sin(90^\circ - \beta) = \cos\beta$; folglich ist, wenn wir dazu $E = 1$ annehmen:

$$Q = \frac{\sin\alpha}{\cos\beta}.$$

1) Bei meiner Bussole schwebt die Magnetnadel über einem einfachen Kupferstreifen, dessen Enden sich in Quecksilberrinnen bewegen.

Digitized by Google

Um daher aus einer Messung mit der Sinusbussole die Stromgröfse in einem geschlossenen galvanischen Systeme (bezogen auf die Kraft des Erdmagnetismus als Einheit) abzuleiten, mufs man den Sinus des Winkels, welchen die abgelenkte Nadel mit dem magnetischen Meridiane macht, durch den Cosinus des Winkels dividiren, welchen sie mit der magnetischen Axe des Leitdrahts bildet. Ist dieser letztere Winkel sehr klein, so kann man unbedenklich $Q = \sin \alpha$ setzen; auch bei einer gröfseren Ausdehnung jenes Winkels kommt derselbe nur für *absolute* Bestimmungen in Betracht; das *gegenseitige Verhältnifs* mehrerer Stromgröfsen wird, da der Factor $\frac{1}{\cos \beta}$ constant ist, durch die Gröfse des Winkels β nicht afficirt. Man wird übrigens nicht leicht in den Fall kommen, diesem Winkel eine zu berücksichtigende Gröfse zu geben.

Die Figur stellt den Fall vor, wo die magnetische Axe der Magnetnadel und die magnetische Axe des Leitdrahts in einer senkrechten Ebene liegen, wenn der Winkel $\beta = 0$ ist. Liegen in diesem Falle die beiden genannten Axen in verschiedenen, einander parallelen senkrechten Ebenen, so kann auch diese Abweichung, da sie in allen zu messenden Lagen der Nadel dieselbe ist, keinen Fehler in die Messungen bringen.

Eine besondere Berücksichtigung verdient indessen die mit der Entfernung der Nadelpole von dem Leitdrahte verknüpfte (bis jetzt unbeachtet gebliebene) Abnahme der Stärke seiner Wirkung auf jene. Befindet sich nämlich die magnetische Axe der Nadel in deren Gleichgewichtslage genau in der senkrechten Ebene der magnetischen Axe des Leitdrahts, so wird bei der geringsten Entfernung der Nadelpole aus dieser Ebene die Wirkung des Leitdrahts auf dieselben vermindert; der Erdmagnetismus aber wirkt in allen den Lagen, in wel-

Digitized by Google

che die Nadel kommen kann, mit gleicher Kraft und in gleicher Richtung auf ihre Pole. Entfernen sich daher diese letzteren aus der angenommenen Gleichgewichtslage nach der Seite hin, nach welcher der Erdmagnetismus sie zu drehen strebt, so erlangt dieser sofort ein Uebergewicht, und die Nadel kehrt dann in jene Lage nicht zurück, sondern bewegt sich in derselben Richtung weiter fort, und nimmt eine von dem magnetischen Meridiane weniger abweichende Gleichgewichtslage an. Diese letztere ist daher die eigentlich stabile, die erstere dagegen eine labile. Hieraus ergiebt sich, dafs es in der Praxis sogar nothwendig wird, die constante Lage der Nadel so zu wählen, dafs ihre magnetische Axe mit der magnetischen Axe des Leitdrahts einen kleinen Winkel nach der Seite hin mache, nach welcher ihre Ablenkung durch den Leitdraht erfolgt; auch wird der Gebrauch des Instruments dadurch erleichtert, dafs man der Nadel nur einen beschränkten Schwingungsraum giebt. Es leuchtet von selbst ein, dafs es ebenfalls auf der entgegengesetzten Seite des Leitdrahts eine labile Gleichgewichtslage der Nadel CD' geben müsse, welche eine Stromgröfse AD', vermehrt um eine, die Entfernung der Nordpole von der magnetischen Axe des Leitdrahts compensirende Gröfse entspricht; diese wird aber durch den Versuch kaum aufzufinden seyn.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Tangenbussole an, so findet sich, dafs dieses Instrument nur in zwei Fällen, nämlich entweder 1) wenn der Abstand der Magnetnadel von dem wirksamen Leitdrahte so grofs ist, dafs die Entfernungen ihrer Pole von demselben in ihren verschiedenen Lagen als merklich gleich angesehen werden können; oder 2) wenn man den Polen der Nadel mit dem Leitdrahte in solcher Weise folgt, dafs die verschiedenen Lagen des letzteren einander genau parallel bleiben, — eine hinreichende Genauigkeit gewähren

Digitized by Google

kann. Das Erstere ist annähernd bei Pouillet's Versuchen [1]), in welchen der Leitungskreis 41,2 Centimeter im Durchmesser, die in dessen Mittelpunkte aufgehängte Nadel aber nur 5 bis 6 Centimeter in der Länge hatte, der Fall gewesen; das Letztere ist (in der Ausführung jedoch nicht ohne grofse Schwierigkeiten) dadurch zu bewerkstelligen, dafs man einen geradlinigen Leitdraht in der Mitte zerschneidet, und die dadurch entstandenen beiden Enden *a* und *a'* (Taf. V Fig. 10) in mit Quecksilber gefüllten doppelt gebogenen Rinnen *bb'* und *cc'* sich bewegen läfst. Alles erwogen, wird jedoch die Sinusbussole vor der Tangentenbussole den Vorzug behaupten [2]).

IV. *Darstellung eines neuen Verfahrens, Abdrücke von Medaillen und ähnlichen Gegenständen in metallischem Kupfer durch Druck hervorzubringen; von G. Osann.*

(Vorgetragen in der ersten allgemeinen Sitzung der achtzehnten Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte in Erlangen.)

Eine zufällige Beobachtung, welche ich im Jahr 1830 bei meiner Untersuchung über die Atomgewichte (Siehe Kastner's Archiv, Bd. IV S. 3) an, mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer machte, hat mich zur Erfindung dieser neuen technischen Kunst geführt. Ich hatte damals die Bemerkung gemacht, dafs Kupferoxyd mit Wasserstoffgas reducirt ein äufserst feines, leicht zusammendrückbares Pulver giebt, und dafs diefs so erhaltene Kupferpulver durch Hitze so zusammensintert, dafs es die

1) Diese Annalen, Bd. XXXXII S. 283.

2) Vergl. Hrn. Poggendorff's Bemerkungen, Ann. Bd. L S. 504.

Digitized by Google

Festigkeit des geschmolzenen Kupfers annimmt. Als ich nun das neuerdings von Jacobi bekannt gemachte Verfahren, mittelst eines hydro-elektrischen Stroms dergleichen Abdrücke hervorzubringen, wiederholte und fand, dafs bei Anwendung einer einfachen Kette sechs bis sieben Tage nöthig sind, um Kupferabdrücke von der Stärke einer Linie zu erhalten, so fiel mir meine frühere Beobachtung ein, und ich versuchte durch Compression dergleichen Abdrücke zu erhalten. Nachdem mir diefs gelungen war, machte ich den 23. Juni vergangenen Jahres sowohl in der hiesigen Würzburger Zeitung, als im Fränkischen Courier eine Anzeige dieses Verfahrens bekannt.

Bei allen Operationen, welche zum Zweck haben, einen Gegenstand in einer gewissen künstlerischen Vollkommenheit zu liefern, kommt es auf Beachtung einer Menge von Einzelnheiten an, welche unberücksichtigt gelassen werden können, wenn es sich nur darum handelt, einen empirischen Beweis zu liefern. Um nun die Leser in gehörige Kenntnifs davon zu setzen, habe ich die Beschreibung des Verfahrens in vier Abschnitte eingetheilt.

1) Von der Darstellung des halb-kohlensauren Kupferoxyds.

Man sucht aus einer beträchtlichen Menge von Krystallen von Kupfervitriol die gröfsten und blausten Stücke heraus. Hierauf füllt man eine Porcellanschale fast ganz mit Brunnenwasser, bringt so viel Kupfervitriol hinein, als darin sich auflöst, setzt die Schale auf's Feuer und erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen. Nachdem sie ungefähr eine halbe Stunde gekocht hat, läfst man sie erkalten. Diese Operation hat zum Zweck das bei dem Kupfervitriol befindliche schwefelsaure Eisenoxydul vollkommen zu oxydiren. Es fällt beim Erkalten als fünffach basisches schwefelsaures Eisenoxyd heraus, und kann

Digitized by Google

aus der erkalteten Flüssigkeit durch Filtriren getrennt werden. Nachdem dieſs abfiltrirt worden ist, füllt man eine Porcellanschale zur Hälfte mit der blauen Flüssigkeit. Sie wird zum Kochen gebracht und mit kleinen Mengen von Sodapulver oder kohlensaurem Natron, welches man in Pausen zusetzt, gefällt. Beim Hineinwerfen findet ein starkes Aufbrausen statt, in Folge der Zersetzung dieses durch den Vitriol; die Hälfte der Kohlensäure entweicht, während die andere sich mit dem Kupferoxyd zu halb-kohlensaurem Kupferoxyd vereinigt. Erfolgt bei einem neuen Zusatz von Soda kein Aufbrausen mehr, so nimmt man die Schale vom Feuer und gieſst sie bis an den Rand mit Brunnenwasser voll. Hierbei rührt man mit einem Glasstab den Niederschlag auf, und durchmengt ihn so viel als möglich mit der Flüssigkeit. Man läſst nun die Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde ruhig stehen. Während dieser Zeit setzt sich das halb-kohlensaure Kupferoxyd ab, und die darüber befindliche Flüssigkeit wird wasserklar. Hierauf gieſst man die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit, welche eine Auflösung von schwefelsaurem Natron ist, behutsam, d. h. ohne den Niederschlag aufzurühren, ab, und gieſst dann von Neuem Brunnenwasser auf den Niederschlag. Dieser wird wieder mit dem Wasser gemengt, und wie oben beschrieben verfahren. Dieſs Verfahren wird so oft wiederholt, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit keinen Salzgeschmack mehr hat.

Ist dieser Punkt erreicht, so bringt man den Niederschlag auf ein doppeltes Filtrum und läſst die Flüssigkeit ablaufen. Nachdem dieſs geschehen ist und der Niederschlag mehrere Stunden darin gelassen worden ist (ich habe ihn gewöhnlich über Nacht im Filter gelassen), zieht man das Filter, indem man den oberen Rand zusammenlegt, heraus. Hatte man ein doppeltes Filter angewendet, so läſst es sich recht gut herausnehmen, ohne daſs ein Zerreiſsen desselben zu befürchten

Digitized by Google

wäre. War es hingegen nur ein einfaches, so ist es schwierig es unverletzt aus dem Trichter herauszubekommen. Man breitet es nun über mehrere übereinandergelegte Bogen Fliefspapier aus. Der Niederschlag wird dadurch getrocknet, dafs man ihn entweder der Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt oder der warmen Luft einer geheitzten Stube. Beim Trocknen legt man das Filter öfters mit dem Spatel um, um alle Theile der Wirkung der erwärmten Luft auszusetzen. Nach zwei bis drei Tagen ist der Niederschlag zum feinsten Pulver zerfallen, und hat jetzt die Beschaffenheit, in welcher er reducirt werden kann. Bevor man es der Reduction aussetzt, siebt man es durch Flor, um die gröberen Stücke oder etwaige Unreinigkeiten zurückzuhalten.

2) Reduction mittelst Wasserstoffgas.

Nachdem das kohlensaure Kupferoxyd auf die angegebene Weise dargestellt worden ist, schreitet man jetzt zur Reduction desselben mittelst Wasserstoffgas. Ich will diesen Abschnitt in zwei Abtheilungen trennen.

a) Darstellung des Wasserstoffgases. Um dieses zu gewinnen schlage man gegossenes Zink in Stücke von $\frac{1}{2}''$ bis $1''$ Gröfse. Diese bringe man in eine Flasche und gieſse dann Wasser darauf, so dafs ungefähr die Hälfte der Flasche davon erfüllt wird. Dann fügt man auf die Oeffnung derselben einen Stöpsel, welcher gut schliefsen mufs. Durch denselben gehen zwei Glasröhren, die eine endet nach Aufsen mit einem Trichter. Ihre Oeffnung in der Flasche befindet sich unter der Flüssigkeit ungefähr $1''$ über dem Boden derselben. Die zweite Röhre endet in dem Glas über der Flüssigkeit, aufserhalb des Stöpsels ist sie gebogen, und in Verbindung mit einer weiteren Röhre. In dieser befinden sich zwei Schichten von in Streifen geschnittenen Filtrirpapiers, wovon die vordere, der Gasentbindungsflasche zugekehrte Hälfte, mit Kalilauge, die hintere mit einer Auflösung von

Digitized

essigsaurem Bleioxyd getränkt ist. Diese mit diesen Flüssigkeiten getränkte Streifen dienen dazu, das Wasserstoffgas beim Hindurchströmen zu reinigen, theils von dem anhängenden Oele durch die Kalilauge, theils von dem Schwefel-, Phosphor- und Arsenik-Wasserstoffgas durch das essigsaure Bleioxyd. Diese Röhre ist mittelst eines Korks mit einer engeren verbunden, in welcher sich ein gedrehter Streifen Filtrirpapier befindet. Diefs dient dazu, die etwa durch das Gas mitgenommene Flüssigkeit zu absorbiren. An diese Röhre wird mittelst eines Stöpsels diejenige befestigt, in welcher das Kupfer reducirt werden soll. Zu dieser nimmt man eine Glasröhre von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge und $\frac{3}{4}$ Zoll Breite.

Um das kohlensaure Kupferoxyd recht gleichmäfsig darin zu vertheilen, verfährt man folgendermafsen. Man verschliefst die eine Oeffnung der Röhre mit Kork, und bringt so viel Pulver von Kupfersalz hinein, dafs ungefähr $\frac{1}{3}$ der Röhre damit angefüllt ist. Hierauf hält man die Röhre horizontal und vertheilt durch Drehen derselben das Pulver gleichmäfsig. Es wird nun ungefähr die Hälfte der Röhre oder etwas mehr einnehmen.

Nachdem nun durch Zugiefsen von Schwefelsäure in das Glasgefäfs Wasserstoffgas entwickelt worden ist, stellt man eine einfache Weingeistlampe unter die Röhre zu Anfang derselben, da wo das Wasserstoffgas in dieselbe tritt. Bald nachdem die Flamme anschlägt, wird man bemerken, dafs sich das grüne Kupfersalz bräunt. Sobald es an der Stelle, an welcher sich die Lampe befand, ...pferfarbe angenommen hat, rückt man sie weiter, und läfst sie überall so lange stehen bis alles Salz reducirt ist. Ob das Salz völlig reducirt sey, erkennt man aus dem Erglühen desselben; bei der Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoff des Oxydes findet nämlich eine solche Temperatur-Erhöhung statt, dafs das Salz erglüht. Sobald sich diefs Erglühen

Digitized by Google

gezeigt hat, kann man annehmen, dafs das Salz reducirt sey.

Bei dieser Reduction bemerkt man bald einen stechenden Geruch nach schwefliger Säure. Diese rührt von einer geringen Menge von Schwefelsäure her, welche aus dem Vitriol, selbst durch Fällung bei Siedhitze, nicht entfernt werden kann; diese wirkt auf die letzten Mengen des dem nicht verschlossenen Ende zugekehrten kohlensauren Kupferoxyds ein. Es bekommt eine gelbliche Farbe und zugleich sammelt sich Wasser daselbst an. Da dieser letzte Theil des Salzes bei der Reduction kein so feines Pulver giebt, sondern zusammenbackt, so ist es besser man unterbricht die Reduction des Salzes da, wo das Pulver anfängt feucht zu werden. Auch ist es nicht rätblich die Lampe bis an diese Stelle zu rükken, da die Glasröhre, wegen der darin angesammelten Feuchtigkeit daselbst leicht platzt. Mittelst eines Drahts, den man an einem Ende gekrümmt und breit geschlagen hat, zieht man das nasse Pulver heraus. Diefs wird besonders aufbewahrt. Hat man eine gewisse Quantität von mehreren Reductionen gesammelt, so bringt man sie in ein Glas mit Wasser, rührt das Salz darin um und filtrirt; das auf dem Filter Gebliebene wird ausgewaschen, getrocknet und hierauf wieder zur Reduction angewendet.

Bei dieser Reduction ist es durchaus nothwendig das Kupfersalz bei der möglichst niedrigsten Temperatur zu reduciren. Schon eine doppelt-zügige Lampe giebt eine zu starke Hitze, und noch viel weniger ist Kohlenfeuer hiezu zu gebrauchen. Kupfer, welches bei solcher Hitze reducirt worden ist, hat eine körnige Beschaffenheit, und sintert nicht mehr durch Hitze zusammen; es ist vollkommen unbrauchbar zu diesem Zweck.

Das auf diese Weise reducirte Kupfer läfst man in der Röhre erkalten. Man bringt es hierauf in ein cy-

Digitized

lindrisches Gläschen und verschliefst diefs sogleich mit einem Kork. Da diefs so dargestellte Kupfer sich leicht oxydirt, so ist zu rathen, dafs noch an demselben Tag, an welchem die Reduction vorgenommen worden ist, die Abdrücke ausgeprägt und gebrannt werden.

Als Kennzeichen der Güte des so reducirten Kupfers kann man folgende Eigenschaften anführen. Es mufs den Aggregat-Zustand des Schwammplatins haben, und seine Farbe mufs hell kupferroth seyn.

Wendet man eine Glasröhre von $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge an, so sind drei, nach angegebenen Verhältnissen reducirte Portionen Kupfersalz hinreichend, um einen Münzabdruck von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und von der Dicke von ungefähr $\frac{3}{4}$ Linie anzufertigen.

3) Von dem Ausprägen der Abdrücke durch Compression.

Um die Compression des Kupferpulvers zu bewirken, habe ich mich zweier Verfahren bedient.

1) Man läfst sich ein Rohr von Eisen oder Eisenblech von der Breite der Münze und ungefähr 4″ Höhe betragend anfertigen, dann einen kleinen massiven Cylinder von Eisen, 1 bis $1\frac{1}{2}$″ hoch, von der Breite der Röhre, und einen Stempel von gleichem Umfang und demselben Metall, welcher, mit einem Griffe versehen, von solcher Länge ist, dafs er, auf den Cylinder in der Röhre gesteckt, noch über dieselbe hinausragt.

Man bringt nun das reducirte Kupferpulver in ein viereckiges Stückchen Flor, hält die Enden desselben zusammen, so dafs das Pulver sich darin wie in einem Beutel befindet, und schlägt von unten nach oben mit einem Spatel dagegen, um das Kupfer recht fein durchzupudern. Das durchfallende Pulver fängt man auf einem Bogen Schreibpapier, oder, besser noch, farbigen geglätteten Papier auf. Von letzterem fällt das Pulver leicht ab, ohne hängen zu bleiben. Ist so viel durchgegangen, dafs die erhaltene Menge, auf die Münze ge-

Digitized by Google

bracht, dieselbe ungefähr zu $\frac{1}{2}$ Lin. bedeckt, so hält man inne und legt das Papier, auf welchem das Pulver sich befindet, seitwärts.

Diefs Pulver ist von bester Qualität, und wird gebraucht als erste Schicht, um unmittelbar die Oberfläche der Münze zu bedecken. Wir werden diese Pulvermenge mit *a* bezeichnen.

Auf ein zweites Papier wird nun die übrige Menge des Kupferpulvers durchgepudert und zum Gebrauch aufgehoben. Wir bezeichnen sie mit dem Buchstaben *b*.

Die gröberen Stücke Kupfer, welche im Flor zurückgeblieben sind, werden in eine Reibschale gebracht und zerrieben. Diese dritte Portion hat die geringste Qualität. Wir bezeichnen sie mit *c*.

Nachdem diese drei Quantitäten Kupferpulver erhalten worden sind, fährt man auf folgende Weise fort. Der eiserne Cylinder wird mit Papier, gleich einer Geldrolle, umwickelt, und in diese Hülle Pulver irgend eines anorganischen Körpers, z. B. Ziegelmehl, gebracht, ungefähr von der Höhe einer Linie und darüber. Auf diese wird die Münze gelegt und gegen das Pulver stark angedrückt. Hierauf wird das Papier hinweggenommen und die Röhre von Eisen darübergeschoben, nachdem das Innere derselben vorher etwas mit Talg ausgestrichen worden ist. Man schüttet nun die beste Sorte Kupferpulver (*a*) auf die Münze, hierauf (*b*) und zuletzt (*c*). Die Menge des Kupferpulvers mufs dem Volumen nach vor der Zusammendrückung ungefähr das 6fache der Münze betragen.

Die eiserne Röhre wird nun von Aufsen mit dem Stempel etwas geklopft, damit das Pulver sich recht gleichmäfsig setzt, dann steckt man den Stempel in die Röhre und drückt stark gegen das Kupferpulver. Hierauf setzt man die ganze Vorrichtung auf einen Amboſs und schlägt mit einem Hammer oder der Keule eines Mörsers so stark auf den Stempel als man vermag, und so lange,

Digitized by Google

als man noch eine Zusammendrückung des Pulvers bemerkt. Hierbei mufs man in Obacht nehmen, dafs die Schläge recht in die Mitte des Stempels fallen damit, der Druck gleichmäfsig ausfalle. Ob das Kupfer das Maximum der Compression erhalten habe, erkennt man aus dem in die Höhe Springen des Stempels, welches eintritt, wenn dieser Punkt erreicht ist.

Ist die Compression geschehen, so spannt man das Rohr in einem Schraubstock und schlägt auf den Stempel mit einem Stück Holz, während man die Hand unter das Rohr hält, damit der Inhalt der Röhre nicht auf einmal herausfällt. Ist dieser verschiebbar geworden, so stellt man die Röhre auf einem Tisch, nachdem man vorher einen Bogen Papier darauf ausgebreitet hat, und zieht das Rohr in die Höhe. Man nimmt jetzt den Stempel hinweg und findet nun eine Schicht Kupferpulver zu einer festen metallischen Masse zusammengedrückt; diese läfst sich nun entweder mit Leichtigkeit von der Münze abheben, oder sie haftet so fest auf derselben, dafs sich ihrer Trennung Schwierigkeiten entgegensetzen. Ist diefs der Fall, so erwärmt man ein Kupferblech mittelst einer doppelzügigen Weingeistlampe. Nachdem diefs beinahe bis zur dunkeln Rothglühhitze erwärmt worden ist, legt man die Münze mit der darauf befindlichen Kupfermasse darauf, und läfst es so lange daselbst liegen, bis die Masse erkaltet ist. Der Kupferabdruck wird sich dann mit Leichtigkeit von der Münze trennen lassen.

2) Ich habe mich zu diesen Versuchen auch der bekannten Kniepresse (Poggend. Annal. Bd. XXXXI S. 501) bedient, jedoch nicht in der daselbst beschriebenen Gestalt, sondern in einer durch eine Verbesserung veränderten. Die gewöhnliche Einrichtung, bei welcher der Hebelarm nach unten gedrückt wird, ist unbequem und zugleich nicht vortheilhaft, weil bei dem Wegdrücken vom Körper mehr Kraft verloren geht, als bei dem Andrücken nach dem Körper zu. Ich habe da-

Digitized by Google

her dem Hebelarm eine andere Form gegeben, und zugleich damit eine gabelförmige Vorrichtung verbunden, in deren oberen Theil sich eine Rolle befindet, wodurch, indem der Griff bewegt wird, der Hebelarm nach unten gedrückt wird. Unter den Stempel kommen die Gegenstände, welche zusammengepreſst werden sollen.

Die Art der Zusammenpressung geschieht nun auf folgende Weise. Um einen Cylinder von Eisen, vom Durchmesser der Münze, wird ein Blech, ungefähr $1\frac{1}{2}''$ breit, gelegt, und mit seinen Enden an einander gelöthet. Man erhält hierdurch eine cylindrische Hülle, welche über den festen Cylinder von Eisen hin- und hergeschoben werden kann. Nachdem sie so weit über den Cylinder geschoben ist, daſs sie ungefähr mit $1\frac{1}{2}'''$ Höhe über diesen wegragt, kommt eine Lage Pulver irgend eines festen Körpers als Füllung für die Münze hinein; auf diese wird jetzt die Münze gelegt und stark dagegen gedrückt. Nachdem dieſs geschehen ist, bringt man das Kupferpulver in der angegebenen Folge auf die Münze und füllt den ganzen inneren Raum damit an; oben darauf legt man eine Metallplatte, etwa eine Zink- oder Eisenplatte, und nimmt dann die Pressung vor.

Ich habe nicht finden können, daſs nach der Härtung durch's Feuer ein Unterschied zwischen den Kupferabdrücken, auf die eine oder andere Weise erhalten, stattfände, doch habe ich bemerkt, daſs die Kupferabdrücke, welche durch Schlagen erhalten werden, mehr metallischen Glanz haben, welcher jedoch keinen Einfluſs auf ihre Beschaffenheit nach dem Glühen hat.

4) Härtung der erhaltenen Abdrücke durch's Glühen.

Die durch Compression erhaltenen Abdrücke haben eine gewisse Festigkeit, und können in diesem Zustande recht gut aufbewahrt werden; doch sind sie dem Zerbrechen beim Hinfallen unterworfen und ihre Oberfläche

Digitized by Google

verliert ihren Glanz durch allmälige Oxydation. Es ist daher zu rathen sie zu härten, was auf folgende Weise bewerkstelligt werden kann.

Man läfst sich zwei Kapseln von Kupferblech machen, welche in einander geschoben werden können, wie die beiden Theile einer Schachtel. In diese werden die Abdrücke gelegt, um darin geglüht zu werden. Ich habe gefunden, dafs es am zweckmäfsigsten ist, zwei Abdrücke zugleich zu glühen, und diese so hineinzulegen, dafs sie mit ihren Vertiefungen aufeinanderliegen. Um das Anbacken der Abdrücke beim Glühen zu verhindern, mufs man drei dünne Stückchen Kupferblech auf den Rand des unteren Abdrucks legen; oder man kann auch zuerst schwach glühen, hierauf die Operation unterbrechen, erkalten lassen und dann von Neuem stärker glühen. Die Kupferschachtel wird von aufsen mit Thon bestrichen, um wo möglichst den Zutritt der atmosphärischen Luft zu erschweren.

Man glüht bis zu anfangender Weifsglühhitze, nimmt hierauf die Kapsel heraus, läfst sie erkalten, und die Operation ist beendet.

Sind sämmtliche in dieser Darlegung angegebenen Bedingungen erfüllt worden, so erhält man zwei Kupferabdrücke von schön kupferrother Farbe, welche im Innern, da wo die Zusammendrückung am stärksten war, Bronzglanz haben.

5) Einige interessante neue Thatsachen, welche sich bei dieser Untersuchung ergeben haben.

1) Das mit Wasserstoffgas reducirte Kupfer ist aufserordentlich elektrisch. Drückt man mit einer mit einem Glasstiel versehenen Messingplatte (dem Deckel eines Condensators) darauf, so wird diese so elektrisch, dafs sie schon von Weitem das Goldblatt eines Elektrometers in Bewegung setzt. Diese Thatsache scheint mir für den theoretischen Theil der Chemie von grofser Wich-

Digitized by Google

Wichtigkeit zu seyn. Ich halte sie für einen sehr wesentlichen Beitrag zu den Beweisen, dafs chemische Affinität und Elektricität ein und dieselbe Kraft sey. Das Kupfer ist in dem so dargestellten Zustand im höchsten Grad oxydirbar und zugleich höchst elektrisch; sollen wir hierin nicht einen Grund finden anzunehmen, dafs die Elektricität es sey, welche die Verbindung des Kupfers mit dem Sauerstoff bewirkt? Affinität ist ein blofses Wort, das nur so lange Werth hat, als es nicht gelingt die Erscheinungen der Affinität einer bekannten Kraft unterzuordnen. Gelingt diefs, so kann man sie mit allem Recht aus der Reihe der besonderen Kräfte ausstreichen.

2) Bringt man Etwas von diesem mit Wasserstoffgas reducirten Kupfer in Chlorgas, so entzündet es sich darin schon bei der gewöhnlichen Temperatur und verbrennt mit weifser Flamme. Es ist diefs ein Versuch, der sich sehr gut eignet in den Vorlesungen gezeigt zu werden. Zugleich ist er ein entscheidender Beleg für den Satz, dafs die Masse und die Cohärenz der Körper gegen die chemische Affinität wirkt.

3) Es ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, dafs die Kupferabdrücke beim Glühen sich so bedeutend zusammenziehen. Nach ungefährer Schätzung mag das Maximum der Zusammenziehung ein Fünftel des Durchmessers der Münze, von welcher der Abdruck genommen war, betragen. Bei dieser Zusammenziehung erleidet die Zeichnung nicht die geringste Verschiebung. Man findet genau dasselbe wieder, nur in verkleinertem Maafsstab.

4) Das so zusammengesinterte Kupfer ist härter als das geschmolzene. Es ergiebt sich diese Eigenschaft schon beim Anfühlen, noch mehr aber beim Feilen. Es ist diefs gewifs ein recht interessanter Umstand, dafs Kupfer im zusammengesinterten Zustand, also einem, in welchem die Theile weniger genähert sind, als im ge-

Digitized by Google

schmolzenen, eine gröfsere Härte und, wie mir scheint, auch Festigkeit hat, als im geschmolzenen.

6) Versuche mit anderen Metallen dergleichen Abdrücke zu erhalten.

Es liefs sich erwarten, dafs dergleichen Abdrücke auch mit anderen Metallen erhalten werden können. Bis jetzt habe ich mit zwei Metallen, mit Silber und Blei, derartige Versuche gemacht. Das Silber wurde durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Kupfer erhalten. Ausgewaschen und getrocknet, wurde es auf eine Münze mittelst der Kniepresse gepreſst. Durch Erwärmen konnte der Abdruck von der Münze getrennt werden. Er hatte ein matt silberfarbiges Aussehen. In der beschriebenen Kapsel von Kupfer wurde er geglüht. Man fand ihn nur unbeträchtlich durch die Hitze zusammengezogen, übrigens von unverändertem Aussehen. Das Metall war fest zusammenhängend geworden und hatte einen schönen Glanz.

Blei wurde aus einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mittelst Zink gefällt. Es wurde gesammelt, das adhärirende Wasser mittelst Fliefspapier ausgedrückt und das nun vom Wasser befreite Blei auf einer Münze zusammengepreſst. Der Abdruck löste sich leicht von der untergelegten Münze. Es war ein genauer Abdruck derselben, der sich jedoch durch das matte Aussehen des Bleis nicht sehr empfahl.

7) Vorzüge, welche diefs Verfahren vor dem voraus hat, bei welchem der hydro-elektrische Strom angewendet wird, und practische Anwendung desselben.

Als derartige Vorzüge lassen sich hauptsächlich folgende anführen:

1) Dafs es, nach einmal dargestelltem Kupferpulver, nicht die geringste Schwierigkeit hat, Abdrücke von jeder beliebigen Dicke zu machen, welche eine noch grö-

Digitized by Google

fsere Härte besitzen, als selbst das geschmolzene Kupfer hat.

2) Dafs jeder Körper, gleichviel ob er Leiter der Elektricität ist oder nicht, als Unterlage zu diesen Kupferabdrücken angewendet werden kann. Diefs Verfahren erhält hierdurch eine ganz allgemeine Anwendbarkeit, und kann sogar auf organische Körper ausgedehnt werden. Ich habe versucht Steinplatten, auf welchen lithographische Zeichnungen sich befanden, in Kupfer abzudrücken, welche vollkommen gelungen sind. Eben so wird man von geätzten Kupferplatten Abdrücke nehmen können. Auch gröfsere Gegenstände, selbst Statuen, lassen sich auf diese Weise in Kupfer abdrücken. Diese Abdrücke können dann als Formen für erhabene Abdrücke in Kupfer benutzt werden.

3) Dafs die Abdrücke eine ungemeine Schärfe haben. Die Ursache dieser Schärfe, welche selbst die des Originals übertrifft, ist darin zu suchen, dafs der Abdruck sich beim Erhitzen zusammenzieht, folglich das Weitere in einem engeren Raum zusammengedrängt wird. Wenn man einen durch Feuer gehärteten Abdruck mit einem zusammenhält, mit welchem diese Operation nicht vorgenommen worden ist, so erscheint ersterer wie graphirt. Da man diese Abdrücke nun wieder gebrauchen kann als Formen zu neuen erhabenen, so begreift man, wie bei der Eigenschaft derselben, sich durch Hitze zusammenzuziehen, von einer Münze Abdrücke vom kleinsten Umfang erhalten werden können.

4) Mittelst dieses Verfahrens kann man wirkliche Copien von Medaillen mit zwei erhabenen Seiten nachmachen. Um dergleichen anzufertigen nimmt man zwei Hohl-Abdrücke von beiden Seiten, bringt dazwischen Kupferpulver und prefst sie gegen einander. Die erhaltene Copie wird nun durch Feuer gehärtet, und giebt die Medaille in scharfen Umrissen in etwas verkleinertem Maafsstab.

Digitized by Google

Als practische Anwendungen dürften vorläufig folgende aufgestellt werden:

1) Da sich die Hohl-Abdrücke sehr schön in Siegellack abdrücken, so kann man von einem erhabenen Metallstich jede beliebige Anzahl von Abdrücken in Kupfer genommen werden, welche als Pettschaft gebraucht werden können. Man würde auf diese Weise Stempel sehr einfach und mit wenig Kosten vervielfältigen können.

2) Es kann diefs Verfahren gebraucht werden, um Buchdrucker-Lettern anzufertigen. Zu dem Ende würde man nur nöthig haben das reducirte Pulver in die Matrice zu drücken. Die erhaltenen Lettern würden etwas kleiner als die Matrizen, aber schärfer als gegossene seyn.

3) Man wird es sehr gut anwenden können, um Metallspiegel anzufertigen. Zu diesem Vorhaben wird man das reducirte Kupfer nur auf ein geschliffenes convexes oder concaves Glas zu pressen haben. Diese durch Compression erhaltene Masse wird hierauf in einer Kupferkapsel gebrannt, und je nachdem man einen Sammlungs- oder Zerstreuungs-Spiegel haben will, die innere oder äufsere Seite versilbert.

4) Da sich das mit Wasserstoffgas reducirte und gepreſste Kupfer so gleichmäfsig in der Hitze zusammenzieht, so wird man es sehr gut zu pyrometrischen Messungen benutzen können. Man würde es hierzu auf dieselbe Weise gebrauchen können, wie die Thon-Cylinder in dem Wedgewood'schen Pyrometer.

Da die Münzen, von welchen Kupferabdrücke genommen werden, nicht beschädigt werden, so würde Jemand, dem ein Münz-Cabinet zur Disposition steht, die beste Gelegenheit haben von seltenen Münzen ganz genaue Copien zu machen. Diese würden aufser ihrer grofsen Schärfe auch noch den Vorzug vor denen von Gyps und Schwefel haben, dafs sie nicht zerbrechlich sind.

Digitized by Google

Auch von anderen Kunstgegenständen würde man treue und dauerhafte Copien anfertigen können.

V. *Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienrufses und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von Hrn. M. Melloni.*

(*Ann. de chim. et de phys. T. LXXV p.* 337.)

Man weifs gegenwärtig, dafs die Fähigkeit einer gegebenen Fläche, strahlende Wärme auszusenden und zu verschlucken, nach der Natur der Wärmefluth verschieden ist, und dafs die von Leslie und von Rumford für diese Fähigkeiten aufgestellten Zahlenwerthe zu sehr irrigen Resultaten führen würden, wenn man sie auf Strahlen aus einer Wärmequelle von einer über 300° oder 400° C. steigenden Temperatur anwenden wollte. In der That sehen wir Substanzen, die in ihrem Emissions- und Absorptionsvermögen völlig gleich sind, unter der Wirkung der Strahlung von entflammten oder glühenden Körpern dermafsen verschieden werden, dafs, wenn man die von gewissen Mitteln durchgelassenen Wärmefluthen anwendet, die einen, unter gleichen Umständen, sich zwei und selbst mehr Mal stärker erhitzen als die andern; und solche Unterschiede können offenbar nicht ohne eine bedeutende Aenderung in der Intensität des Absorptionsvermögens entstehen [1]). Wenn

1) Diefs ist die einzige Folgerung, die ich aus meinen Versuchen gezogen habe. Niemals habe ich behauptet, die Resultate derselben

es sich um Quellen von nicht sehr hoher Temperatur handelt, ist die Erwärmung mehrer dieser Substanzen beinahe gleich der des Kienrufses, welcher unter allen bekannten Körpern das stärkste Absorptionsvermögen hat; allein fast alle verlieren mehr oder weniger von ihrem Absorptionsvermögen, wenn sie den Strahlen einer Quelle von hoher Temperatur ausgesetzt werden; diefs veranlafste mich jede Reihe von Zahlen, welche die von ver-

seyen für Strahlen von verschiedener Natur genaue Messungen der Absorptionskräfte. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur die Augen zu werfen auf die letzten Seiten des Berichts von Hrn. Biot, wo sie zuerst erschienen sind. Nachdem derselbe die Beobachtungsmethode beschrieben, fügt er hinzu: »die so erhaltenen Resultate geben, wegen der aus Berührung der Luft mit den Scheiben erfolgenden Erkaltung, nicht unmittelbar die Verhältnisse der Absorptionskräfte zu einander . . . ; *allein sie reichen hin zu beweiweisen, was Hr.* Melloni *feststellen wollte, nämlich die Gleichheit oder Ungleichheit der Absorptionskräfte zweier mit einander verglichener Substanzen* (*Mém. de l'académ. des Sciences, T. XIV p.* 567. — Annal. Bd. XXXIX S. 562). Diese Worte bezeichnen scharf den dem Urtheil der Academie vorgelegten Satz und lassen nicht die mindeste Unsicherheit über die Meinung, die ich dem Bereich meiner Versuche beilegte. Dennoch finde ich in einem später als jenen Bericht in Frankreich verfafsten und gedruckten Lehrbuch der Physik: »Hr. Melloni hat die Absorptionskräfte bestimmt, indem er vor die Mündung *o* (die der mit einem Reflector versehenen thermoskopischen Säule) sehr dünne, auf Seite der Säule mit Kienrufs überzogene Kupferblättchen, und auf die entgegengesetzte Seite, vor der Wärmequelle, die verschiedenen, auf ihr Absorptionsvermögen zu untersuchenden Substanzen anbringt. Die erwärmten Platten strahlten gegen die Säule, und er setzte voraus, *dafs die Absorptionskräfte proportional wären der an der Säule hervorgebrachten Wirkung, wenn diese auf ihr Maximum gelangt war;* allein es ist klar, dafs die Temperatur der Platten nicht blofs von der Absorptionsfähigkeit, sondern auch von der Erkaltung, in Folge der Strahlung und der Berührung mit der Luft, abhing, so dafs die Temperatur der Platte keinesweges dem Absorptionsvermögen proportional war. Mithin *können diese Versuche kein genaues Maafs der Absorptionskräfte geben.* Allein wir führen die erhaltenen Resultate an, weil sie zu einer sehr wichtigen Folgerung führen.“ (Péclet, *Traité de physique, Edit* 3*me T. I p.* 363.)

Digitized by Google

schiedenen Wärme-Arten bewirkten Erwärmungen vorstellen, auf den Kienruſs zu beziehen. Allein, ist denn auch das Absorptionsvermögen des Kienruſses wirklich unveränderlich? Könnte es nicht nach der Natur der Wärmestrahlung verschieden seyn, und dennoch stärker bleiben als das eines jeden anderen Körpers?

Diese Fragen sind von höchster Wichtigkeit, denn die zur Messung der Wärmestrahlungen bestimmten Instrumente tragen sämmtlich auf ihrer Oberfläche eine Kienruſsschicht [1]), und die gesammte Lehre von der strah-

1) Als man anfing die Kugeln des Rumford'schen Thermoskops und des Leslie'schen Differentialthermometers mit Kienruſs zu überziehen, hatte man bloſs die Absicht diese Instrumente durch Verstärkung des Absorptionsvermögens ihrer Oberfläche empfindlicher zu machen; allein der athermane Ueberzug erfüllte den weit wichtigeren Zweck, daſs er die Wärmefluthen auffing, die in gewissen Fällen von den Behältern absorbirt worden wären, und in andern dieselben ungehindert durchdrungen haben würden, ohne die Temperatur des thermoskopischen Körpers im geringsten zu erhöhen. So giebt die Flammen-Wärme, wenn sie durch eine dünne Schicht von Wasser, Salpetersäure oder Alaun und selbst durch eine gewisse Dicke von Glas gegangen ist, kein Zeichen ihres Daseyns am Thermoskop mit bloſsgelassenen Flächen; man muſs nothwendig die Kugeln schwärzen, um die Strahlen zu zwingen, die Wände und in Folge deſs die innere Luft zu erwärmen. Um verglichene Maaſse über die Ausstrahlung von heiſsen und von glühenden Körpern zu haben, ist es also unumgänglich, die thermoskopischen Instrumente wohl mit Kienruſs zu überziehen. Wenn ich sage: thermoskopische Instrumente, so verstehe ich darunter alle zur Wahrnehmung der strahlenden Wärme angewandten Apparate; denn die Thermometer mit farblosem oder gefärbtem Weingeist würden manchmal in dem vorhin erwähnten Fall seyn, wo die Wärme den thermoskopischen Körper durchdringt, ohne ihn zu erwärmen; und unter ähnlichen Umständen würden sich die Quecksilberthermometer befinden, weil die nach der Natur der einfallenden Strahlung verschiedene Wärmeportion, welche das Glas unmittelbar durchdringt, an dem Quecksilber reflectirt wird, und, wegen ihres freien Durchgangs durch die Substanz des Glases, wieder hinausgeht. Es bleiben also nur die Thermomultiplicatoren übrig, bei denen der Ueberzug mit Kienruſs freilich nicht durchaus nothwendig ist, weil der thermoskopische Körper selber keiner Art von strahlen-

Digitized by Google

lenden Wärme stützt sich auf die Voraussetzung, dafs jede vom Thermoskop aufgefangene Wärmegattung auf diesen eine ihrer eigenen Stärke proportionale Wirkung hervorbringe. Wie könnte man aber aus den erhaltenen Messungen die Thatsachen beurtheilen, wenn bei gleicher Intensität zweier Strahlen der eine mehr oder weniger als der andere absorbirt würde?

Im ersten Augenblick würde man sagen, dafs es ein sehr einfaches Mittel gebe zu wissen, ob der Vorgang wirklich so sey. In der That, nehmen wir eine auf beiden Seiten wohl mit Kienrufs überzogene Platte und setzen sie folgweise gleich starken Strahlungen von verschiedenen Quellen aus, z. B. denen einer Oellampe, des glühenden Platins, eines durch eine Weingeistflamme beständig auf 400° oder durch siedendes Wasser beständig auf 100° gehaltenen Metalles u. s. w. Wenn alle diese Wärmen gleich gut absorbirt werden, so wird sich die Platte jedesmal um dieselbe Gröfse erhitzen, und ein dicht an oder in geringerer Entfernung von ihrer Hinterfläche angebrachtes Thermometer wird immer dieselbe Zahl von Graden zeigen; im entgegengesetzten Falle werden die Angaben des Thermometers mit der Natur der einfallenden Strahlen sich verändern.

Allein, um die verschiedenen Lagen zu finden, in welche die Platte gebracht werden müfste, damit sie von diesen mehr oder weniger intensiven Wärmequellen, eine gleiche Menge Wärmestrahlen aufnehmen könnte, müfste man sich nothwendig eines Thermoskops bedienen, wel-

der Wärme den Durchgang gestattet. Allein mit metallischer Oberfläche würde die Thermosäule einen bedeutenden Antheil der einfallenden Wärme reflectiren, und so jene grofse elektro-dynamische Erregbarkeit verlieren, welche, im Verein mit der Schnelligkeit und Schärfe der Angaben des Rheometers, dem Thermomultiplicator eine so entschiedene Ueberlegenheit über die Thermoskope und Differentialthermometer geben. Mithin, ich wiederhole es, alle zum Messen von Wärmestrahlungen angewandten Instrumente müssen sorgfältig mit Kienrufs überzogen werden.

Digitized by Google

ches man mehr oder weniger von jeder Quelle entfernte, bis es eine bestimmte Anzahl von Graden anzeigte. Nun erinnerten wir so eben, dafs alle diese Instrumente geschwärzt sind. Die Beständigkeit der thermoskopischen Anzeige könnte sich also nur einstellen, wenn man den Satz annähme, der bewiesen werden soll, nämlich, dafs alle Wärmestrahlen gleich gut vom Kienrufs absorbirt werden. Man hätte hier also eine petitio principii, und der Versuch wäre durchaus unbeweisend, so dafs die Platte bei Aussetzung dieser Wärmemengen, deren scheinbare Gleichheit durch das Thermoskop bestimmt ist, sich beständig um die nämliche Gröfse erhitzen könnte, während sie dieselbe in sehr verschiedenen Proportionen absorbirte. Um diese Möglichkeit zu erweisen, nahm ich von meiner Thermosäule den Kienrufsüberzug ab, und strich sie mit Bleiweifs an, einer Substanz, deren Absorptionsvermögen grofse Verschiedenheiten zeigt, und setzte die Säule successiv zwei Strahlungen von sehr verschiedener Beschaffenheit aus, nämlich der durch Glas gegangenen Strahlung einer Flamme, und der directen Strahlung des bis 400° C. erhitzten Metalls. Durch stärkeres oder geringeres Heranrücken der Quelle brachte ich es dahin, dafs die Galvanometernadel in beiden Fällen 50° zeigte. Ungeachtet der grofsen Verschiedenheit der angewandten beiden Wärmearten erhitzte sich doch eine kleine Pappscheibe, die gleiche Gröfse mit dem Querschnitt der Säule besafs, und wie diese mit Bleiweifs bestrichen war, als sie dicht an die Vorderfläche des Instruments gehalten wurde, immer um dieselbe Gröfse, und gab für beide Strahlungen dieselbe Ablenkung von etwa 15°,5.

Der Versuch mit der zwischen die Wärmequelle und das Thermoskop gestellten Platte läfst also die Frage über die Beständigkeit des Absorptionsvermögens des Kienrufses ganz unentschieden. Dennoch kann man daraus, bei einigen geringen Abänderungen, einen recht

Digitized by Google

merkwürdigen Schluſs ziehen in Bezug auf das Verhältniſs dieses Vermögens zu dem der Metalle. In der That lasse man die erste Beobachtung in Betreff der directen Wirkung der Strahlung bei Seite, und nachdem man den Effect, der von der Erwärmung einer auf beiden Seiten mit Kienruſs überzogenen Platte herrührt, aufgezeichnet hat, ersetze man diese ganz geschwärzte Platte durch eine andere Metallplatte, die auf der der Thermosäule zugewandten Seite schwarz angestrichen, auf der anderen Seite aber blank und polirt ist. Alsdann geschieht die Erwärmung vermöge der Absorption der metallischen Oberfläche und das Thermoskop wird einen geringeren Eindruck als zuvor erhalten. Man wiederhole nun diese beiden Beobachtungen mit verschiedenen Wärmestrahlen. Man wird die Angaben stets in demselben Verhältnisse finden. Mithin steht die Absorption des Metalls stets in dem nämlichen Verhältniſs zur Absorption des Kienruſses, so daſs die beiden Substanzen, die an den Extremitäten der Skale der Absorptionsvermögen stehen, unter allen Umständen die respectiven Intensitäten ihrer Absorptionskräfte behalten, während alle dazwischenliegenden Körper die Intensität dieser Kräfte mit der Natur der einfallenden Strahlen ändern.

Auf eine noch raschere und ganz eben so entscheidende Weise kann man diese Versuche zusammenfassen, wenn man gleichzeitig mit zwei Arten von Wärmestrahlen operirt. Zu dem Ende muſs man sich zuvörderst verschiedene Paare von matt geschliffenen Metallscheiben verschaffen, im Durchmesser zwischen den beiden kleinen Cylindern stehend, aus denen jedes Ansatzrohr der Thermosäule zusammengesetzt ist, damit man sie durch das weitere Ende des Rohrs einstecken könne. Man befestigt sie mittelst ringförmiger Federn gegen den vorspringenden Rand, schwärzt sie alle auf einer Seite und bringt auf der anderen Seite verschiedene Substanzen an. Die Säule, versehen zuvörderst mit den ganz

Digitized by Google

geschwärzten Scheiben, stellt man zwischen zwei Strahlungen von sehr verschiedener Natur, wie die zu dem vorherigen Versuch angewandten. Die Scheiben erwärmen sich unter dem Einfluſs der heterogenen Quelle und strahlen die erlangte Wärme gegen das Thermoskop. Man nähert die eine oder andere der beiden Wärmequellen, bis der Zeiger genau auf den Nullpunkt der Skale stehen bleibt. Hierauf nimmt man die mit Kienruſs überzogenen Platten fort und ersetzt sie durch zwei andere, die auf der einen Seite geschwärzt, auf der anderen blank sind, und kehrt die geschwärzten Seiten der Säule zu. Der Zeiger rührt sich nicht, so wie man aber die Platten mit metallischer Oberfläche durch Scheiben mit einem Ueberzug von irgend einer anderen Substanz ersetzt, sieht man ihn die Gleichgewichtslage verlassen und mehr oder weniger beträchtlich abweichen.

Die Beständigkeit des Absorptionsvermögens des Kienruſses in Bezug auf das der Metallflächen, bietet einige Analogie dar mit der Proportionalität, die zwischen der Ausdehnung des Quecksilbers und der der Gase stattfindet. Allein diese Proportionalität ist weit eingeschränkter, weil sie sich kaum über die Gränzen der Thermometerskale erstreckt, während die Uebereinstimmung zwischen den Absorptionskräften des Kienruſses und der Metalle für alle Wärmestrahlen und für jegliche Wärmequelle gilt. Noch mehr! Bei der thermometrischen Frage nimmt man an, das Quecksilber dehne sich zwischen 0° und 100° beständig für jede Wärme-Einheit um dieselbe Gröſse aus, weil das Quecksilberthermometer in seinem Gange mit dem Luftthermometer vergleichbar ist, und die Luft, die selbst bei ungeheuren Temperaturveränderungen ihren Aggregatzustand nicht ändert, sich aller Wahrscheinlichkeit nach innerhalb des Abstandes zwischen den Schmelzpunkt des Eises und den Siedpunkt des Wassers gleichförmig ausdehnt.

Wir werden sehen, daſs die Gleichförmigkeit der

vom Kienrufs auf alle Arten von Wärmestrahlen ausgeübten Absorption nur eine einfache, aus der Analogie gezogene Deduction ist; allein eine Wahrheit, die man durch den Versuch direct erweisen kann.

Wenn die strahlende Wärme auf ihrem Wege einen starren Körper antrifft, so kann sie nur folgende Abänderungen erleiden: spiegelnde Reflexion, Diffusion, unvermittelte Transmission, und Absorption, aus der eine allmälige Fortpflanzung von der einen zur anderen Oberfläche des Körpers und eine Erwärmung dieser verschiedenen Theile entspringt [1]). Alle diese Effecte lassen sich an einer mattgeschliffenen Platte von Bergkrystall, Glas oder einer andern analogen Substanz zugleich beobachten. Die unmittelbare Transmission verschwindet, wenn man sich einer Metallplatte bedient; unmittelbare Transmission und spiegelnde Reflexion hören beide auf, wenn man ein Holz- oder Kartenblatt anwendet. Alsdann erleidet die einfallende Fluth nur die Diffusion und Absorption.

Jedermann giebt die Absorption zu, weil die Körper, der strahlenden Wärme ausgesetzt, sich erwärmen. Das gilt aber nicht von der Diffusion, die zwar vermuthlich dem Scharfblick einiger Physiker nicht entgangen ist,

1) Ehe die Wärme in dem Körper fortkriecht und dessen verschiedene Punkte ausdehnt, verschwindet, vermöge der Wärmecapacität, ein mehr oder weniger grofser Theil der absorbirten Menge, und verbirgt sich sowohl unseren Sinnen als unseren Instrumenten. Allein diese Wärmecapacität hat keinen Einfluss auf die Erscheinungen, welche wir betrachten; denn allemal, wenn es sich um genaue Messungen handelt, operiren wir mit Strahlungen aus constanten Wärmequellen, und wir warten, bis das Gleichgewicht der Temperatur sich in den Thermoskopen und der ganzen Reihe der zum Versuch genommenen Körper hergestellt hat. Nun ist klar, wegen der Constanz der Wärmequelle, dafs alsdann die Strahlung jedem Körper, aus dem die Reihe besteht, die ganze erforderliche Menge von latenter Wärme geliefert hat, ohne dadurch im Geringsten von ihrer wärmenden Kraft verloren zu haben.

Digitized by Google

doch aber für die meisten so zweifelhaft und dunkel geblieben ist, dafs man nicht ein einziges Lehrbuch der Physik antrifft, worin dieser Erscheinung erwähnt würde. Ich will also das Mittel angeben, wie man sich durch den Versuch überzeugen kann, dafs ein mehr oder weniger beträchtlicher Antheil der Wärmestrahlung, die auf einem gänzlich mattgeschliffenen athermanen Körper fällt, sich in diffuse Wärme umwandelt, die, wie die eigene Wärme des Körpers, von jedem Punkt der Oberfläche ringsum in allen Richtungen fortstrahlt, doch aber Eigenthümlichkeiten besitzt, die sie scharf von der aus Temperatur-Erhöhung entspringenden Strahlung unterscheiden.

Man nehme zuvörderst eine Scheibe von Nufsbaum- oder einem andern dichten Holz von 15 bis 20 Centimetern im Durchmesser, mache sie auf einer Seite sehr weifs, auf der anderen, durch Berufsung mittelst einer grofsen Flamme, vollkommen schwarz und sammtartig, und befestige sie nun senkrecht auf einem um seine senkrechte Axe drehbaren Gestell.

Es handelt sich nun darum, die Scheibe einer sehr diffussiven Wärmestrahlung auszusetzen, und die diffusen Strahlen dem Thermoskop sichtbar zu machen, dabei zeigend, dafs die Wirkung nicht von der eignen Wärme der wirkenden Fläche herrühren könne.

Zu dem Ende stelle ich neben die drehbare Scheibe, in solchen Abstand, dafs ihre vollständige Drehung nicht gehindert sey, einen senkrechten Metallschirm. Auf die eine Seite, in einem Abstand von 2 bis 3 Decimetern, setze ich die mit ihrem Reflector versehene Thermosäule hin, auf die andere eine Lampenflamme, deren Strahlen durch eine Glaslinse gesammelt und verdichtet werden. Das schwach divergirende Wärmebündel gelangt zur Scheibe und überdeckt die ganze Vorderfläche derselben. Die Säule, welche durch den Schirm gegen die directe Wirkung der Lampe geschützt ist, wird so gedreht; dafs sie einen guten Theil der von der diffusiven

Fläche ausgesandten Wärme empfängt, und um sie den Strahlen, die aus der Erwärmung dieser Fläche hervorgehen, zu entziehen, stelle ich zwischen der Säule und der Scheibe, immer geschützt vor der directen Strahlung, eine Glastafel auf. Alle Strahlen, die von der eignen Wärme der diffusiven Fläche herrühren, werden durch die Glastafel absorbirt, und erregen darin eine Temperatur-Erhöhung, welche unter den Umständen bei unserem Verfahren äufserst klein, so zu sagen, fast ganz zu vernachlässigen ist. Man beweist es, wenn man die geschwärzte Fläche gegen die Wärmequelle dreht; denn alsdann weicht der Zeiger noch nicht um einen Grad ab. Der Effect der Erwärmung des Glases erreicht also höchstens einen Bruchtheil eines Grades; allein es ist gar nicht erwiesen, dafs diese schwache Wirkung von der eignen Wärme des Glases herrührt; vielmehr könnte es wohl seyn, dafs sie gänzlich von einer kleinen Portion directer, von der schwarzen Fläche zerstreuter und vom Schirm frei durchgelassener Strahlen herrührte. Nehmen wir jedoch die erste Hypothese an, und sehen, was geschieht, wenn man die Scheibe eine halbe Umdrehung machen läfst. Die schwarze Fläche ist dann durch die weifse ersetzt, und alsbald geht der Zeiger des Instruments rasch aus seiner Gleichgewichtslage, und nimmt, nach einigen Schwingungen, eine feste Abweichung von 25° bis 30°. Ist es nun die neue Fläche, die, nachdem sie die directe Wärme absorbirt hat, dieselbe in so grofser Fülle von der Scheibe zum Glase und vom Glase zum Thermoskop sendet? — Ohne Zweifel nein; denn der Versuch beweist, dafs ein weifser Körper, wenn man ihn der Strahlung von Flammen aussetzt, sich viel weniger als ein schwarzer erwärmt, vor allem, wenn die einfallende Wärme zuvor eine dicke Glasschicht oder eine Glaslinse durchlaufen hat, wie in dem uns beschäftigenden Fall; und wir wissen, dafs die schwarze Fläche vorhin eine fast unmerkliche Ablenkung gab. Wir

Digitized by Google

wissen überdiefs, dafs hier keine spiegelnde Reflexion vorhanden ist. Der beobachtete Effect rührt also her von der diffusen Wärme, die nicht mehr, wie die eigene Wärme der Scheibe, durch die Glasplatte aufgefangen wird, sondern im Gegentheil die Eigenthümlichkeit der einfallenden Fluth behält, und demgemäfs mit gröfster Freiheit das Mittel von gleicher Natur mit der Substanz der Linse durchdringt, welche letztere sie schon aller durch das Glas absorbirbaren Strahlen beraubt hat.

Zu demselben Schlufs wird man geführt, wenn man beobachtet, welche Zeit die Nadel zur Erreichung ihrer festen Ablenkung gebraucht, sobald man statt der schwarzen Fläche die weifse nimmt; oder welcher Zeit sie bedarf, um auf den Nullpunkt zurückzukommen, sobald man die Wärmequelle entfernt, ohne dabei die Scheibe und die Glasplatte aus der Nähe des thermoskopischen Körpers zu entfernen; denn in beiden Fällen findet man genau dieselben Perioden, welche durch directe Wirkung der Strahlen auf das Thermoskop gegeben werden. Nun ist klar, dafs wenn die durch die weifse Fläche erzeugte Wirkung von der Absorption der Scheibe und der Erwärmung der dazwischen gestellten Glastafel herrührte, die Zeit, welche die Nadel erforderte, um in dem einen oder anderen Sinn den vollen Ablenkungsbogen zu durchlaufen, weit länger seyn würde. Also kann die Kraft, welche die Nadel ablenkte, nicht der eigenen Wärme der Scheibe zugeschrieben werden; vielmehr entspringt sie aus einer wahrhaften Diffusion oder strahlenden Dispersion, welche die weifse Fläche dem Wärmebündel im Moment des Einfalls einprägt.

Wir haben oben bemerklich gemacht, dafs die äufserst kleine Bewegung des thermoskopischen Zeigers, falls die schwarze Fläche den Strahlen der Wärmequelle ausgesetzt ist, wohl von einem schwachen Diffusionsvermögen des Kienrufses herrühren könnte, ohne dafs die eigene Wärme der zwischen der Scheibe und dem Ther-

moskop aufgestellten Glastafel irgend Theil daran nähme. Gegenwärtig sagen wir, dafs dem wirklich so ist. In der That beginnt diese kleine Bewegung, wie die grofse Ablenkung, im Augenblick wo die Strahlen die Scheibe treffen, und endigt eben so schnell wie die aus den directen Strahlungen entspringenden Wirkungen; überdiefs ist die Ablenkung unabhängig von der Dicke der eingeschalteten Glastafel; Umstände, welche offenbar das Daseyn frei durchgelassener Strahlen verrathen, und durch eigene fortgestrahlte Wärme der Glastafel unerklärlich sind. Fügen wir endlich hinzu, dafs die Nadel sich nicht rührt, wenn man die durchsichtige Platte durch eine mit Kienrufs überzogene Platte ersetzt. Mithin ist bei der gegenwärtigen Einrichtung unseres Apparats nichts merkbar als die Wärmediffusion; und diefs Phänomen, welches sich unter der Wirkung der weifsen Fläche mit solcher Energie entwickelt, ist fast unmerklich für die Fläche, welcher der Kohlenstaub eine vollkommen schwarze und sammtartige Farbe ertheilt hat.

Der eben beschriebene Versuch gelingt mit jeglicher Substanz; nur ist die Wirkung je nach deren Natur mehr oder weniger deutlich. Die Stärke scheint hauptsächlich von dem Helligkeitsgrade der Farbe abzuhängen; allein ich kann in dieser Beziehung noch nichts recht Positives angeben, da ich nur erst mit einer kleinen Anzahl von Körpern operirt habe.

Was die Richtung betrifft, so ist es leicht sich zu überzeugen, dafs die Fäden (*filets*) der diffusen Wärme in allen Richtungen gleichmäfsig fortstrahlen. Zu dem Ende braucht man nur die Thermosäule zur Rechten, zur Linken, nach oben und unten, ringsum die diffusive Fläche aufzustellen, so dafs sie mit ihrer Axe einen constanten Neigungswinkel gegen dieselbe bildet, und mit ihrem Mittelpunkt immer gleich entfernt von ihr bleibt. Noch leichter ergiebt sich die Gleichheit der Diffusion durch die Sonnenwärme. Man wählt zu dem Ende ein

ge-

Digitized by Google

gegen Mittag gelegenes Zimmer, macht im Fensterladen ein kreisrundes Loch von etwa einem Decimeter Durchmesser, stellt aufserhalb einen Spiegel auf, solchergestalt, dafs die reflectirten Strahlen durch dieses Loch gehen und auf die gegenüberliegende Wand fallen, dreht endlich die Axe der Thermosäule gegen die Mitte dieser erleuchteten Stelle und verschliefst nun sorgfältig alle Oeffnungen. Die Nadel des Rheometers stellt sich genau auf den Nullpunkt. Hierauf öffnet man das Loch. Die Sonne scheint auf die Mauer, der thermoskopische Zeiger setzt sich sogleich in Gang, durchläuft einen beträchtlichen Bogen, und bleibt nach anderthalb Minuten stehen, wie wenn die Strahlen direct auf die Säule fielen. Eine Wiederholung des Versuchs bei allen Seitenlagen, die vom Mittelpunkt der von den Sonnenstrahlen erleuchteten Fläche gleich entfernt sind, und gleiche Neigung der Axe des Thermoskops erlauben, giebt immer denselben Ablenkungsbogen. Verschliefst man das Loch und läfst die Säule vor der Mauer stehen, so kehrt die Nadel auf Null zurück, in derselben Zeit, welche sie bedürfen würde, wenn man durch die directen Strahlen dieselbe Ablenkung erhalten hätte und nun plötzlich die Wärmequelle fortnähme. Die Mauer hatte also nicht Zeit sich, während des Versuchs, um eine für das Thermoskop merkbare Gröfse zu erwärmen. Die Ablenkungen rühren also wirklich von der diffusen Wärme her, wie man sich andererseits bei noch geöffnetem Loch überzeugen kann, wenn man eine Glastafel einschaltet, welche die Nadel, statt sie auf Null zurückzubringen, wie es unfehlbar geschehen würde, wenn die Wirkung von einer Erwärmung der Mauer herrührte, nur um einige Grade rückgängig macht.

Nachdem was wir über die Diffusion der Natur der Wärme gelernt haben, begreift man leicht, dafs man sie nicht mit der Reflexion verwechseln kann; denn diese erfordert, wie beim Licht, glatte und polirte Flächen, wäh-

Digitized by Google

rend die Diffusion, allgemein gesprochen, bei matten, körnigen, rauhen Flächen stattfindet; überdiefs, und diefs ist ein neues Kennzeichen, welches unsere Versuche bald darlegen werden, ändert sich die zerstreute Wärmemenge im Allgemeinen mit der Natur der Strahlung; wogegen die reflectirte Wärmemenge unverändert dieselbe bleibt, von welcher Beschaffenheit auch die einfallenden Strahlen seyen. Endlich hat die Reflexion nur unter einem bestimmten Winkel statt, während die Diffusion die Wärme in allen möglichen Richtungen zerstreut. Mithin mufs man die Effecte der beiden Wärme-Dispersionen, welche an der Oberfläche der Körper stattfinden, und bisher unter dem Namen des *Reflexionsvermögens* ungeeignet vereinigt wurden, von nun an in zwei Klassen theilen.

Die Ungenauigkeit dieser Klassification, welche von Leslie herstammt, hat diesen berühmten Physiker oft veranlafst, gewisse thermologische Aufgaben durch experimentelle Methoden zu lösen, die keineswegs zum Ziele führen konnten. So bildete er sich z. B. ein, folgendermafsen gezeigt zu haben, dafs der Kienrufs die Gesammtheit der auf seine Oberfläche fallenden Wärmestrahlen absorbire. In den Brennpunkt eines metallenen Hohlspiegels brachte er die geschwärzte Kugel eines Lufthermometers und weiterhin ein Gefäfs voll heifsen Wassers. Er zeichnete das sehr starke Steigen des Thermometers auf, überzog den Spiegel mit Kienrufs und wiederholte den Versuch. Das Thermometer rührte sich nicht. Mithin, sagt er, das Reflexionsvermögen des Kienrufses ist Null; diese Substanz *absorbirt also alle einfallende Wärme.*

Um mit einem Schlag zu zeigen, dafs dieser Schlufs auf falscher Grundlage ruht, braucht man nur den zweiten Versuch zu wiederholen, dabei eine weifse Farbe statt des Kienrufses und eine Argand'sche Lampe mit Glascylinder statt des Gefäfses mit heifsem Wasser nehmend; denn alsdann zeigt die thermoskopische Nadel dieselbe Unbe-

Digitized by Google

weglichkeit, die zuvor beim Kienrufs beobachtet wurde. Wir haben aber so eben gesehen, dafs weifse Körper einen starken Antheil der von Glas ausfahrenden Flammenwärme vermöge Diffusion zurücksenden. Es kann also geschehen, wie es in der That im vorliegenden Fall geschieht, dafs das Thermometer unbeweglich bleibt, und dennoch die auf den Hohlspiegel gestrichene Substanz *nur eine geringe Menge der einfallenden Wärme absorbirt.* Die falsche Argumentation von Leslie entspringt ohne Zweifel aus dem Fehler, dafs er zwei ganz verschiedene Erscheinungen, die Reflexion und die Diffusion, in eine und dieselbe Klasse vereinigte. Freilich kannte man zu seiner Zeit die erforderlichen Bedingungen zur letzteren Abänderung der Wärmestrahlen noch nicht, aber man kannte sehr wohl die Bedingungen zur ersteren, und von da an war es nicht erlaubt, auf die *Concentration der Wärmestrahlen im Mittelpunkt eines Spiegels mit matter Fläche* Folgerungen zu gründen. Dieselben Betrachtungen gelten von der experimentellen Methode, aus der man schlofs, dafs die Absorptionskräfte der Körper im umgekehrten Verhältnifs ihrer Reflexionskräfte stehen; denn Leslie gebrauchte zu diesen Versuchen, ohne alles Bedenken, Tusche, Papier und andere Substanzen mit matter oder unebener Oberfläche, deren schwaches Vermögen, die Wärme spiegelnd zu reflectiren, bei weitem nicht immer eine starke Wärme-Absorption anzeigt. Und dennoch wurden diese so offenbar falsche Lehren vom Anbeginn an mit einem wahrhaften Enthusiasmus aufgenommen und verbreitet; selbst Männer von höherem Geist hielten sie für hinreichend festgestellt, und indem sie dieselben, wie sie waren, ohne irgend eine Erläuterung oder Einschränkung annahmen, trugen sie mächtig dazu bei, sie durch ihre Schriften in fast alle Schulen der Physik zu verbreiten, wo sie sich unangetastet und verehrt bis auf den heutigen Tag erhalten haben.

Digitized by Google

Die unzweifelhafte Thatsache der Diffusion, im Verein mit der eben so sicheren, dafs Körper unter dem Einflufs der Wärmestrahlungen eine mehr oder weniger starke Temperatur-Erhöhung annehmen, erhebt eine der merkwürdigsten Verschiedenheiten in den beiden Wirkungen der Körper auf das Licht und auf die Wärme zur vollkommensten Gewifsheit, eine Verschiedenheit, die vielleicht nicht so klar war, so lange man die Art, wie Wärmestrahlen sich, gleich den Lichtstrahlen, augenblicklich an der Oberfläche der Körper nach allen Richtungen zerstreuen, nicht kannte.

Wirklich hat die Radiation einer erwärmten Fläche viele Aehnlichkeit mit der diffusen Strahlung. Bis zu einem gewissen Punkt liefs sich also die Erwärmung als Ursache einer Art Wärmediffusion ansehen; gegenwärtig sieht man aber, dafs beide Erscheinungen vollkommen verschieden sind; und diese Kenntnifs entspringt aus einer viel schärferen Auffassung der Erscheinungen, die in den Körpern vermöge Wärme- und Licht-Absorptionen vorgehen. Die opaken und athermanen Substanzen, einer Fluth von Licht und Wärme ausgesetzt, schicken durch Absorption und Reflexion einen Theil von beiden Agentien zurück und absorbiren den Rest. Allein die Wirkungen, welche die absorbirten Antheile der Wärme und des Lichts hervorbringen, sind einander nicht ähnlich, wie die der Reflexion und Diffusion, sondern ganz verschieden. Denn wenn man die strahlende Quelle entfernt, bleiben die besagten Körper eine beträchtliche Zeit lang mehr oder weniger warm, während die der Lichtstrahlung ausgesetzten opaken Körper sogleich wieder in ihren ursprünglichen Zustand von Dunkelheit verfallen, ohne die geringste Spur von Licht zurückzuhalten [1]).

1) Bekanntlich leuchtet der Diamant im Dunkeln, wenn er einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt ward. Nach den schönen Versuchen des Hrn. Brewster besitzen die meisten Edelsteine und übrigen Substanzen dieselbe Eigenschaft, allein in einem weit untergeordneteren

Digitized by Google

Sähe man in dieser Verschiedenheit eine ganz natürliche Folge von vorausgesetzter Umwandlung des Lichts in Wärme, so brauchte man nur an den Versuch zu erinnern, wo zwei Mittel von entgegengesetzter Diathermansie, nach ihrer Vereinigung, dem Lichte alle wärmende Wirkung rauben. Denn die von diesem Schichtenpaar ausfahrende Lichtstrahlung entwickelt, mit Thermoskopen aufgefangen, an diesen keine merkliche Spur Wärme; und doch ist sie weit lebhafter als so manches andere von farbigen Mitteln durchgelassene Licht, welches, ungeachtet seiner grofsen Schwäche, eine sehr intensive Wärmewirkung ausübt.

Allein nehmen wir unsere experimentellen Betrachtungen über das Absorptions- und Diffusionsvermögen der, verschiedenen Arten strahlender Wärme ausgesetzten, Körper wieder vor.

Wenn es mir gelungen ist, die Anordnung der bei dem Versuch zum Erweise des Daseyns der Wärmediffusion angewandten Theile klar auseinanderzusetzen, so wird man auch die Methode, durch welche ich gleichzeitig sowohl die ungleiche Diffusionswirkung einer weifsen Fläche auf die Wärmestrahlen verschiedener Quellen als die unveränderliche Absorptionswirkung des Kienrufses für alle Wärmestrahlen herleitete, ohne Schwierigkeit begreifen.

Gesetzt man habe zwei dünne Pappscheiben von gleicher Gröfse wie die frühere Scheibe, die eine auf beiden Seiten geschwärzt, die andere hinten geschwärzt

Grade. Selbst bei den Diamanten sind es nur gewisse, ziemlich seltene Exemplare, welche das Phänomen in recht merkbarer Weise zeigen. Ueberdiefs ist das nach der Insolation ausgesandte Licht äufserst schwach; es gewinnt nichts durch längeres Liegenlassen der Körper im Sonnenschein, und dauert meist nur einige Secunden. Dagegen erwärmen sich alle Körper, *ganz ohne Ausnahme*, im Sonnenschein, und zwar desto stärker, je länger man sie darin liegen läfst, und sie strahlen ganze Stunden lang die empfangene Wärme aus.

und vorn geweifst; ferner sey der Metallschirm, die Wärmequelle, die Säule mit ihrem Reflector, so gestellt wie beim vorigen Versuch, nur sey die Glaslinse, wie die Glastafel fortgenommen, und überdiefs der Fufs der Säule wohl befestigt auf dem Ende einer horizontalen Alhidade, die am anderen Ende drehbar um einen Stift, welcher in der Verlängerung der Verticallinie liegt, die durch den Mittelpunkt der zum Versuch genommenen Scheibe geht. Diese Scheibe, welche unbewegt bleibt, erreicht bald eine constante Temperatur und sendet Wärme durch die eine und die andere Fläche aus. Ich stelle die Thermosäule abwechselnd bald in die eine Lage, d. h. so, dafs sie die von der Vorderfläche kommenden Strahlen auffängt, bald in eine vollkommen ähnliche in Bezug auf die Hinterfläche, und zeichne die entsprechenden Ablenkungen des Rheometers auf. Ich wiederhole den Versuch mit beiden Scheiben bei verschiedenen Wärmequellen und leite daraus ab das Verhältnifs zwischen den Intensitäten der auf die beiden Seiten jeder Scheibe projicirten Strahlungen. Die Resultate einer Reihe solcher Versuche sind in der folgenden Tafel enthalten. Man findet darin die nöthigen Nachweisungen zum Verständnifs der in jeder Spalte enthaltenen Angaben. Wir wollen blofs einige Erläuterungen über die Zahlenwerthe hinzufügen. Jede Reihe von Beobachtungen begann mit der Hinterfläche der schwarzen Fläche. Während die Säule schief gegen die Hinterfläche der schwarzen Scheibe stand, wartete man die Zeit ab, bis der Zeiger des Rheometers vollkommen in Ruhe kam, und entfernte darauf die Quelle mehr oder weniger, bis die Ablenkung auf 12° gelangt war; dann schob man die Säule mittelst der Alhidade vor die Vorderfläche und zeichnete die entsprechende Ablenkung auf. Endlich nahm man die schwarze Scheibe fort, stellte statt ihrer die weifse hin, und wiederholte an dieser dasselbe Paar von Beobachtungen. Diese Versuchsreihe wurde zehn

Digitized by Google

Mal wiederholt, und die vier Mittelresultate in eine einzige Spalte gebracht.

Die Wärmefluthen, mit denen operirt wurde, waren vier an der Zahl; denen entsprechen eben so viel Kolumnen mit directen Beobachtungen. Jede derselben enthält unter sich vergleichbare Elemente; man darf aber nicht die Resultate der einen mit denen der anderen vergleichen, da in den Intensitäten der Anfangsbeobachtung kleine Unterschiede waren. Eben um diese Unterschiede verschwinden zu machen, sind unter den directen Wirkungen die auf die erste, zu 100 angenommene, bezogenen Kräfte angegeben.

	Von d. Wärmequelle bestrahlte Scheibe,			
	schwarze.		*weiſse.*	
	Ihre auf das Thermoskop wirkende Fläche			
	hintere	*vordere*	*hintere*	*vordere*
	Farbe derselben			
	schwarz	*schwarz*	*schwarz*	*weiſs*
Metall, 400° C. warm				
Ablenkungen	12°,36	14°,58	11°,51	15°,96
Kräfte	100	118	93	129
Glühendes Platin				
Ablenkungen	12°,26	14°,35	10°,32	18°,68
Kräfte	100	117	84	152
Locatelli's Lampe				
Ablenkungen	11°,83	14°,08	8°,13	21°,05
Kräfte	100	119	69	181
Locatelli, mit Glasschirm				
Ablenkungen	12°,21	14°,41	5°,69	26°,92
Kräfte	100	118	46	250

Die Zahlen in dieser Tafel stellen Gröſsen vor, die den Strahlungen auf die beiden Seiten einer jeden, folgweise den verschiedenen Wärmefluthen ausgesetzten, Scheibe proportional sind. Wir wissen nicht, ob alle diese Wärmefluthen, die aus Quellen von mehr oder we-

Digitized by Google

niger hohen Temperaturen herstammen, wirklich mit verschiedener Kraft begabt sind, wenn sie den Körper treffen; und die fast völlige Gleichheit, die wir zwischen den Ausstrahlungen der Vorderfläche der schwarzen Scheibe nachgewiesen haben, führt zu keiner entscheidenden Folgerung. Bei der gegenwärtigen Einrichtung unseres Apparats kann man sich indefs versichern, dafs, für jede Wärmeart, die Ausstrahlung der Hinterfläche, verglichen mit der der Vorderfläche, ein constantes Verhältnifs giebt, was für eine Intensität die direct zur Scheibe gelangenden Strahlen auch besitzen mögen. Zu dem Ende braucht man nur die Wärmequelle successiv in sehr verschiedene Abstände zu bringen, und jedesmal die Werthe der von beiden Flächen der Scheibe ausgehenden Wärmewirkungen zu bestimmen; immer findet man sie in gleichem Verhältnifs verstärkt oder geschwächt.

Gesetzt nun, man wechsle die strahlende Quelle: erleidet die neue Wärmefluth dieselbe Dispersion wie die vorherige, so ist klar, dafs die Scheibe denselben Antheil von Wärme wie zuvor absorbiren und aussenden, und demgemäfs dasselbe Verhältnifs zwischen den Angaben von ihren beiden Seiten geben wird. Aendert sich aber die Diffusion, so entspringt daraus ganz nothwendig eine Veränderung in den relativen Werthen beider Ausstrahlungen, und diese werden sich um so mehr von der Gleichheit entfernen, als die Diffusionskraft stärker wird. Die Substanz, aus welcher die Scheibe besteht, erlaubt in der That weder die spiegelnde Reflexion noch die unmittelbare Transmission: Die Wärmewirkungen ihrer beiden Flächen entspringen also gänzlich aus der absorbirten und der diffundirten Wärme; und bei diesem Zustand der Dinge sind offenbar die Diffusion und Absorption zwei complementare Phänomene, d. h. wenn in einem besonderen Fall die zerstreute Wärme ein Drittel der einfallenden Strahlung ist, so wird die absorbirte Wärme zwei Drittel derselben seyn, und wenn, nach

Digitized by Google

einem Wechsel der Quelle, die zerstreute Wärme bis auf drei Viertel der einfallenden steigt, so wird die absorbirte sogleich auf ein Viertel sinken, und so fort. Nun rührt die von der Hinterfläche der Scheibe ausgehende Strahlung lediglich von der absorbirten Wärme her, während die Ausstrahlung der Vorderfläche zugleich von der absorbirten und der zerstreuten Wärme herstammt; je stärker also die Diffusion ist, desto verschiedener an Intensität werden die beiden Ausstrahlungen der Scheibe seyn, die Divergenz ihres Verhältnisses ist folglich sowohl eine sichere Anzeige des Anwuchses der Dispersion, welche die einfallenden Strahlen an der Vorderfläche der Scheibe erfahren, als ein Beweis von der absorbirten Wärmemenge. Diefs gesetzt, liefert die weifse Scheibe folgende Angaben:

Ausstrahlung der Hinterfläche	93	84	69	46
Entsprechende Ausstrahlungen der Vorderfläche	129	152	181	250 [1])
Verhältnifs beider	$\frac{10}{14}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{10}{20}$	$\frac{10}{34}$

1) Summirt man die gleichzeitigen Ausstrahlungen beider Oberflächen der Scheibe, so hat man:

222 236 250 296,

Zahlen, die mit der Zerstreubarkeit der einfallenden Strahlen wachsen, keinesweges gleich sind, wie man wohl nach dem, was über das Complementare der beiden einzigen Wärmearten, welche die Ausstrahlungen der Flächen bilden, erwarten könnte. Diese Thatsache erkläre ich mir folgendermafsen. Ein Theil der Wärmefluth, die strahlend zur Scheibe gelangt, verwandelt sich an der Vorderfläche in zerstreute Wärme; der Rest wird absorbirt und darauf ausgestrahlt, anfangs von der Vorderfläche, später von der Hinterfläche. Das Verhältnifs des absorbirten zum zerstreuten Theil ändert sich mit der Natur der Wärmequelle; allein da der Anwuchs einer dieser Gröfsen sogleich durch eine Abnahme der anderen compensirt wird, so würden die Ausstrahlungen der beiden Oberflächen, die diesen Gröfsen proportional sind, zusammengelegt, offenbar eine constante Zahl geben, wenn die absorbirte Wärmeportion sich gleichförmig über alle Punkte der Scheibe ausbreitete, und mit gleicher Kraft von ihren beiden Oberflächen ausstrahlte. Dem ist aber nicht

Die Reihen sind geordnet nach den Temperaturen der vier Quellen, die direct und successive ihre Wärmefluth zur Vorderfläche der Scheibe ausstrahlten. Mithin nehmen die secundären Strahlungen, welche die beiden Flächen der Scheibe zum Thermoskop absenden, desto divergendere Werthe als die Temperatur der Quelle höher ist. Die Zerstreubarkeit der Strahlen wächst also, an der Oberfläche dieser Scheibe, mit der Temperatur der Quelle. Die gröfste Abweichung zwischen beiden Ausstrahlungen entsteht also bei der durch Glas gegangenen Flammenwärme, und diefs begreift sich leicht; denn, wenn Glas auf die Strahlungen glühender Körper wirkt, werden vorzugsweise die Strahlen, welche denen aus Quellen von niederer Temperatur analog sind, aufgefangen.

Vergleichen wir indefs unter einander die respectiven Ausstrahlungen der beiden Flächen der schwarzen Scheibe, die den vier Wärmefluthen ausgesetzt wurde. Wir finden sie alle in demselben Verhältnifs, von etwa zehn Zwölftel. Mithin wirkt der Kienrufs gleichmäfsig auf die verschiedenen Arten strahlender Wärme, d. h. er absorbirt und zerstreut mit gleicher Stärke.

Man sieht, dafs, selbst bei der schwarzen Scheibe, die eine Fläche, die vordere, mehr als die hintere ausstrahlt. Diefs kann aus zwei Ursachen entspringen; aus dem Widerstande, den die Scheibe der Wärmefortpflanzung entgegensetzt, und aus der Diffusion, welche der Kienrufs auf die einfallenden Strahlen ausübt. Allein

so. Die von der Absorption herrührende Wärmefluth erleidet einen merklichen Verlust, wenn sie auf dem Wege der Leitung von der Vorder- zur Hinterfläche geht, und dieser Verlust ändert sich proportional mit der absorbirten Wärmemenge. Mithin wird die Zahl, welche die Summe beider Ausstrahlungen der Scheibe ausdrückt, desto kleiner, je gröfser die Absorption ist. Und diefs beobachtet man auch wirklich; denn die Summen bilden eine mit der Stärke der Diffusion wachsende Reihe, oder, was dasselbe ist, der Werth der Summe wächst, sobald die Absorption abnimmt.

Digitized by Google

die erstere dieser beiden Ursachen spielt ohne Zweifel die Hauptrolle; denn der fragliche Unterschied nimmt zu und ab mit der Dicke der Scheibe. Was die Diffusion des Kienrufses betrifft, so haben wir schon bemerkt, dafs sie ungemein schwach ist in dem besonderen Fall mit der durch Glas gegangenen Lampenstrahlung, und so eben haben wir gezeigt, dafs der Kienrufs alle Wärmearten mit gleicher Stärke absorbirt und zerstreut. Was also bei den von Glas ausfahrenden Strahlen geschieht, wird in jedem anderen Falle auch geschehen, d. h. die Diffusion des Kienrufses wird immer sehr schwach seyn, bis zu gleichem Grade, so dafs eine wohl mit dieser Substanz überzogene Fläche fast die Gesammtheit der empfangenen Strahlen absorbirt; wenigstens wird der äufserst kleine Wärmeantheil, welcher vermöge der Diffusionswirkung des Kienrufses zerstreut wird, unabhängig seyn von der Qualität der Strahlen, so dafs die absorbirte Portion und die daraus entspringende Erwärmung immer der Intensität der einfallenden Fluth proportional seyn werden, und ihnen genau als Maafse dienen können.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VI. *Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung; von Heinrich Rose.*

Vor längerer Zeit fand ich, dafs das Krystallisiren der glasartigen arsenichten Säure durch's Erkalten ihrer heifsen gesättigten Auflösung in Chlorwasserstoffsäure mit einer starken Lichterscheinung begleitet ist [1]).

Man hatte schon früher beim Anschiefsen von Krystallen mehrerer Salze ein Leuchten bemerkt, aber immer war diese Erscheinung nur eine zufällige gewesen;

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXV S. 481.

Digitized by Google

nie konnte man sie willkührlich hervorrufen. Das Leu ten beim Krystallisiren der arsenichten Säure unterscl det sich daher wesentlich von dem anderer Substanz als man es willkührlich und zu jeder Zeit hervorzubr gen im Stande ist.

Ich zeigte, dafs es nur die glasartige arsenichte Säu sey, welche bei dem Krystallisiren ihrer heifsen chlo wasserstoffsauren Auflösung das Leuchten zeige. W der die arsenichte Säure, welche durch längeres Lieg der glasartigen Säure porcellanartig und undurchsicht geworden ist, noch die Krystalle, welche man durch Erkalten einer gesättigten chlorwasserstoffsauren Auflö sung der glasartigen oder der porcellanartigen Säur erhalten hat, zeigen beim Krystallisiren unter ähnlichen Umständen ein Leuchten.

Ich schlofs hieraus, dafs das Leuchten beim An schiefsen der Krystalle der arsenichten Säure dadurch entstehe, dafs aus der Auflösung der glasartigen Säure dieselbe sich beim Krystallisiren in porcellanartige ver wandle. Die erhaltenen Krystalle gehören der porcel lanartigen Modification an, und das Porcellanartigwerden der glasartigen Säure besteht in nichts anderem, als darin, dafs die Säure aus einem vollkommen unkrystallinischen in einen krystallinischen Zustand übergeht.

Diese Erklärung erschien mir so einfach, und auf die Erscheinungen des Leuchtens beim Krystallisiren an derer Salze so passend, dafs ich seit vielen Jahren eine grofse Reihe von Versuchen angestellt habe, um das Leuchten bei diesen willkührlich wie bei der arsenich ten Säure zu erzeugen. Aber die vielen und mannigfal tigen Untersuchungen, die ich in dieser Hinsicht sehr lange fortgesetzt habe, haben nicht ein so vollkommen genügendes Resultat gegeben, wie ich es erwartet hatte.

Das Leuchten beim Krystallisiren der arsenichten Säure ist vielleicht einer der einfachsten Fälle unter den Lichterscheinungen, welche gewisse Krystalle bei ihrer

Digitized by Google

bildung zeigen. Da man besonders ein Leuchten beim Anschiefsen der Krystalle des schwefelsauren Kalis beobachtet hat, so habe ich vorzüglich meine Untersuchungen mit diesem Salze angestellt. Es ist mir zwar endlich nach vielen vergeblichen Bemühungen gelungen, das Leuchten beim Krystallisiren des schwefelsauren Kalis willkührlich hervorzubringen; aber die Ursache dieser Erscheinung ist verwickelter, und man hat weit mehr Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wenn man sie erzeugen will, als diefs bei der Hervorbringung der Lichterscheinung beim Krystallisiren der arsenichten Säure der Fall ist.

Da das Leuchten beim Krystallisiren des schwefelsauren Kalis schon oft zufällig beobachtet, aber noch nie willkührlich hervorgebracht worden ist, so will ich hier alle die Erfahrungen mittheilen, welche darüber bekannt gemacht worden sind. Schon Placidus Heinrich in seinem bekannten Werke über die Phosphorescenz der Körper [1]), so wie später Schweigger haben vor längerer Zeit die älteren Beobachtungen darüber zusammengestellt [2]). Ich werde indessen nur die anführen, welche mir ganz zuverlässig zu seyn scheinen, und die Umstände bemerken, unter denen das Leuchten beobachtet worden ist, wenn sie näher angegeben sind.

Die erste Bemerkung über das Leuchten des schwefelsauren Kalis ist (1785) von Pickel in Würzburg [3]). Er sah in einem Kessel, welcher mit vitriolisirter Weinsteinlauge angefüllt und zum Krystallisiren hingestellt worden war, zur Nachtzeit oben, in der Mitte und auch am Boden des Kessels blitzähnliche Erscheinungen entstehen.

1) S. 476.

2) Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. X S. 271.

3) Taschenbuch für Scheidekünstler auf das das Jahr 1787, S. 55.

Digitized by Google

1786 bemerkte Schönwald in Elbing [1]), als er einen Theil Küchensalz und ein bis zwei Theile vitriolisirten Weinstein in Wasser aufgelöst, die Auflösung bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abgedampft und in eine Schale gegossen hatte, beim Krystallisiren des vitriolisirten Weinsteins Funken im Finstern in der Auflösung. Der krystallisirte vitriolisirte Weinstein leuchtete, wenn er mit den Nägeln der Finger gerieben wurde. »Ich vermuthete, sagt Schönwald, fast im Salze einen fertigen Phosphor.«

Schiller [2]), welcher bei der Abdunstung der Laugen des vitriolisirten Weinsteins, aller Aufmerksamkeit ungeachtet, nie ein Leuchten bemerkt hatte, calcinirte eine Salzmischung, welche aus Weinsteinrahm, vitriolisirtem Weinstein und etwas Kochsalz bestand, und liefs sie darauf heftig zusammenschmelzen. Er sah von dieser ausgegossenen Salzmasse, so wie sie sich nach und nach abkühlte, Blättchen und auch gröfsere Stücke abspringen, und jedes Abspringen war mit einem Leuchten begleitet. Hierdurch aufmerksam gemacht, glaubte er nun auch von dieser Salzmasse eine leuchtende Lauge zu erhalten. Er löste daher das noch warme Salz in Wasser auf, filtrirte es und setzte es zum Krystallisiren hin; jetzt sah er nun, indem sich die Krystalle bildeten, sowohl auf der Oberfläche als unter der Flüssigkeit leuchtende Blitze hinfahren, und diese Erscheinung dauerte mehrere Stunden hindurch. Er bemerkte auch das nämliche Leuchten, als er zwei Tage später die Krystalle mit einem Spatel abzustofsen bemüht war.

Die ausführlichsten Bemerkungen in der älteren Zeit über das Leuchten beim Krystallisiren des schwefelsauren Kalis hat Giobert [3]) 1789 mitgetheilt. Das schwe-

1) Crell's chemische Annalen, 1786, Bd. II S. 50.

2) Taschenbuch für Scheidekünstler auf das Jahr 1791, S. 54.

3) *Sur le Phosphorisme du tartre vitriolé* im *Journal de physique*, *T. XXXVI p.* 256.

Digitized by Google

felsaure Kali, dessen er sich zu seinen Versuchen bediente, war als Nebenproduckt bei der Fällung der weifsen Magnesia aus Seesalz (*sel de canal*) vermittelst kohlensauren Pflanzenalkalis erhalten worden. Als er die Mutterlauge von den Krystallen des vitriolisirten Weinsteins abgiefsen wollte, bemerkte er grofse glänzende Funken von einem blassen und bläulichen Lichte, welche verschwanden und beim Reiben der Krystalle wieder erschienen. Wenn er mit einem festen Körper über die Oberfläche der Krystalle strich, so sah er an den Spitzen derselben ununterbrochene Lichtfunken, wodurch man den Weg des reibenden Körpers deutlich bemerken konnte. So wie die Lauge geschüttelt wurde, erschienen Funken. Beim ferneren Abdampfen der Lauge erhielt er neue Krystalle unter Lichterscheinung. Er erhielt den nämlichen Erfolg, wenn diefs in Gefäfsen von Kupfer, Messing, Zinn, von Steingut oder andern irdenen Gefäfsen geschah. Giobert glaubt aber gefunden zu haben, dafs die Form des Gefäfses, in welchem die Krystallisation geschieht, nicht ohne Einfluſs auf das Leuchten des Salzes sey, und dafs dasselbe um so stärker sich zeigt, je gröfser die Oberfläche des Gefäfses und je mehr Berührungsfläche sie der Luft darbietet. Ein anderer Umstand, welcher die Phosphorescenz des Salzes, nach Giobert, am meisten zu begünstigen scheint, ist der, dafs die Auflösung des Salzes nicht zu stark abgedampft werde, und dafs die Krystallisation in der Kälte (durch's Erkalten) geschehe. Liefs er das Salz durch ein sehr langsames Abdampfen krystallisiren, so fand die Erscheinung nicht statt; eben so wenig auch, wenn die Flüssigkeit nicht vollkommen von der Magnesia befreit worden war.

Wenn er von den Krystallen des vitriolisirten Weinsteins die Auflösung abgofs und sie auf Löschpapier legte, so verschwand die phosphorescirende Eigenschaft gänzlich. In der Auflösung selbst, auch wenn sie vollkommen ge-

Digitized by Google

sättigt war, konnte durchaus keine Phosphorescenz wahrgenommen werden.

In der Meinung, dafs die Erscheinung elektrischer Natur wäre, isolirte er das Gefäfs, und brachte die Spitze von Saussure's Elektrometer auf den Boden desselben, während er durch einen kleinen Stofs eines isolirten metallischen Körpers die Oberfläche der Flüssigkeit zum Leuchten brachte. Aber weder durch diesen, noch durch andere Versuche, konnte das geringste Zeichen von Elektricität während der Lichterscheinung entdeckt werden.

Es wurden von Giobert ferner vergleichende Versuche angestellt mit Auflösungen, welche während des Krystallisirens den Sonnenstrahlen ausgesetzt waren, und solchen, bei denen diefs nicht der Fall war. Die Lichterscheinung schien im letzten Fall geringer als im ersten zu seyn, und es schien, dafs sie geringer wäre, wenn die Krystallisation im Dunkeln und in einem Gefäfse geschah, dessen Mündung mit einem Pfropfen verschlossen wurde.

Hieraus schliefst Giobert, dafs das Salz blofs dem Lichte, das es in der Auflösung absorbirt, die leuchtende Eigenschaft beim Krystallisiren verdanke.

Giobert scheint übrigens nur mit verschiedenen Mengen einer und derselben Auflösung seine Versuche angestellt zu haben.

In neueren Zeiten ist das Leuchten bei der Krystallisation des schwefelsauren Kalis von Berzelius und Wöhler [1]) beobachtet worden. Letzterer bemerkt, dafs er die Lichterscheinung bei mehreren Pfunden des Salzes beobachtet habe, welches sehr langsam aus einer erkalteten Flüssigkeit krystallisirte. Das Phänomen dauerte gegen zwei Stunden. Selbst auf die Hand genommene Stücke

1) Jahresbericht für das Jahr 1824, S. 24 (der schwed. Ausgabe) und für das Jahr 1823, S. 45 in der deutschen Uebersetzung.

Digitized by Google

Stücke der Krystallrinde fuhren im Dunkeln zu leuchten fort, und beim Zerreiben zeigte sich das Leuchten besonders stark. Wurde mit einem Glasstabe auf der unter der Flüssigkeit sich befindenden Krystallrinde hin- und hergefahren, so wurden die ganzen Striche leuchtend. Als dieselbe Salzmasse durch Erhitzen der Flüssigkeit wieder aufgelöst, unter denselben Umständen wieder erkalten und krystallisiren gelassen wurde, zeigte sich die Erscheinung zum zweiten Male nicht wieder.

Später noch hat Pleischl in Prag das Leuchten beim schwefelsauren Kali, aber nicht beim einfach-, sondern beim doppelt-schwefelsauren Kali wahrgenommen [1]). Er hat nicht angegeben, auf welche Art das Salz bereitet und ob es, vor der Auflösung im Wasser, geschmolzen worden war, oder nicht.

Von Lichterscheinungen, welche beim Krystallisiren anderer Salze beobachtet worden sind, sind mir nur folgende bekannt.

Herrmann beobachtete starke Funken bei einer schwefelsauren Kobaltoxydauflösung, welche mit Kali vermischt und der Krystallisation bei einer Kälte von -12° unterworfen worden war, beim Abgiefsen der Lauge von den Krystallen [2]). Er giebt nicht an, ob die abgeschiedenen Krystalle schwefelsaures Kali enthielten, oder vielleicht vorzugsweise daraus bestanden.

Berzelius bemerkte Lichterscheinungen bei der Krystallisation des Fluornatriums, als er eine gesättigte Auflösung des Salzes unter sehr langsamer Abdampfung anschiefsen liefs [3]). Bei der Dämmerung im Zimmer bemerkte er eine Menge blafsgelber, aber ziemlich starker Lichtfunken, die bald von diesem, bald von jenem Punkte von den sich bildenden Krystallen ausschossen.

1) Baumgartner's Zeitschrift für Physik, Bd. III S. 220.

2) Jahrbuch für Chemie und Physik, Bd. X S. 75.

3) Jahresber. für das J. 1823, S. 44, in der deutschen Uebersetzung.

Digitized by Google

Bewegung brachte ein dichteres Funkeln hervor; es fuhr fort, bis dafs die Flüssigkeit fast ganz verdunstet war. Als am folgenden Tage mit demselben Gefäfse und Salze und auf derselben Kapelle der Versuch wiederholt werden sollte, konnte die Lichterscheinung nicht wieder hervorgerufen werden.

Beim Krystallisiren der salpetersauren Strontianerde bemerkte Pfaff Lichtfunken, besonders beim Berühren der Krystalle mit einem Glasstabe oder Metalldrahte, und auch beim Schütteln. Beim Wiederauflösen und Wiederkrystallisiren liefs sich diese Erscheinung bei der mannigfaltigsten Abänderung nicht wieder hervorrufen [1]).

E. Stieren beobachtete ebenfalls ein Leuchten beim Krystallisiren der salpetersauren Strontianerde. Die Auflösung derselben enthielt einen Ueberschufs von Säure, und war durch Zersetzung von Schwefelstrontium vermittelst verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Bei kleinen Mengen und bei neutralen Lösungen konnte die Erscheinung nicht bemerkt werden [2]).

Ich habe viele Untersuchungen nicht nur über die Lichterscheinungen beim Krystallisiren des schwefelsauren Kalis angestellt, sondern dieselben auch auf andere Salze ausgedehnt, bei denen ich ähnliche Erfolge wie bei jenem Salze erwarten konnte. Ich werde meine Versuche mit dem schwefelsauren Kali zuerst mittheilen, da ich sie am mannigfaltigsten modificirt habe, und sie es sind, welche mir zeigten, wie diese Lichterscheinungen auch bei der Krystallisation einiger anderer Salze zu erhalten sind.

1) L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, Bd. I S. 103.

2) Pharmaceut. Centralblatt für 1836, S. 400.

Digitized by Google

Schwefelsaures Kali.

Wurden Krystalle von schwefelsaurem Kali in heifsem Wasser aufgelöst, so konnte beim Erkalten und beim Herauskrystallisiren des Salzes nie eine Lichterscheinung bemerkt werden, wie auch der Versuch abgeändert werden mochte. Dieser negative Erfolg konnte und mufste erwartet werden aus den Resultaten, welche ich bei der arsenichten Säure erhalten hatte. Nur die glasartige Säure giebt bei ihrer Krystallisation aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung eine Lichterscheinung, nicht die porcellanartige, oder die, welche durch Krystallisation erhalten, und wiederum unter ähnlichen Verhältnissen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden war, wie die glasartige.

Ich schmolz bedeutende Mengen von schwefelsaurem Kali in einem grofsen Platingefäfse, wozu bekanntlich eine nicht unbedeutende Hitze erfordert wird. Die geschmolzene Masse erkaltete langsam. Sie war vollkommen krystallinisch, und hatte dieselben deutlichen Blätterdurchgänge wie das aus wäfsrigen Auflösungen krystallisirte Salz. Beim Auflösen in heifsem Wasser und beim Krystallisiren konnte keine Lichterscheinung beobachtet werden, obgleich der Versuch mannigfaltig modificirt wurde. Aber es konnte diese Erscheinung wiederum nicht erwartet werden, da sich das geschmolzene Salz von dem aus einer wäfsrigen Auflösung krystallisirten nicht unterschied.

Ich suchte deshalb das schwefelsaure Kali in einem geschmolzenen amorphen, glasartigen Zustand zu erhalten, indem ich es mit mehreren Salzen mengte. Das schwefelsaure Kali gehört bekanntlich zu den schwer schmelzbaren Salzen, aber es wird auffallend leicht schmelzbarer, wenn es mit Natronsalzen, namentlich mit schwefelsaurem Natron, gemengt wird. Ich habe vorzüglich

die Versuche mit einem Gemenge von schwefelsaurem Kali und entwässertem schwefelsauren Natron mannigfaltig verändert angestellt.

Gleiche Atomgewichte beider Salze, also ungefähr 11 Gewichtstheile des schwefelsauren Kalis und 9 von schwefelsaurem Natron, geben ein leichtschmelzbares Gemenge. Die im Platintiegel geschmolzene Masse ist glasartig; beim Erkalten bekommt sie unzählige Risse und zerspringt. Dabei habe ich kein Leuchten im Dunkeln beobachten können. Nach dem Erkalten ist sie bröcklich. Man könnte sie für krystallinisch halten, aber sie ist es nicht; nur durch ungleiches Zusammenziehen beim Erkalten entsteht die grofse Menge der Sprünge, welche beim ersten Anblick für Blätterdurchgänge gehalten werden können. Die Bruchstücke haben vollständigen glasigen Bruch.

Durch das Mikroskop kann man sich vollständiger überzeugen, dafs die geschmolzene Masse nur glasartig, nicht krystallinisch ist.

Wird das geschmolzene Salzgemenge mit Wasser gekocht, die gesättigte Auflösung möglichst heifs filtrirt, und läfst man dieselbe sehr langsam erkalten, so finden im Dunkeln bei der Krystallisation dieselben Lichterscheinungen statt, wie bei der Krystallisation der glasartigen arsenichten Säure. Die Bildung von jedem Krystall ist mit einem starken Lichtfunken begleitet.

Werden die erhaltenen Krystalle noch einmal aufgelöst und auf dieselbe Weise behandelt, so bemerkt man bei der Krystallbildung nie eine Lichterscheinung.

Die erhaltenen Krystalle haben vollständig die Form des gewöhnlichen schwefelsauren Kalis, und unterscheiden sich durchaus nicht von demselben. Die Lichterscheinung scheint also hier durch dieselben Umstände bedingt zu seyn, wie die, welche bei der Krystallisation der glasartigen arsenichten Säure stattfindet. Durch das Schmelzen mit schwefelsaurem Natron ist das schwe-

Digitized by Google

felsaure Kali in den glasartigen Zustand versetzt worden; wird das geschmolzene Salz in Wasser aufgelöst, so scheidet es sich beim Erkalten im krystallisirten Zustand aus. Es scheint also, dafs diefs Salz sich auch im glasartigen Zustand auflöst, und dafs durch den Uebergang in den krystallisirten Zustand die Lichterscheinung bedingt wird.

Die ausgeschiedenen Krystalle des Salzes phosphoresciren, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt, und reibt, oder auch nur stark berührt. Das Licht, welches durch's Reiben entsteht, ist aber bedeutend schwächer als das, welches sich bei der Krystallbildung gezeigt hat. Nach einigen Stunden zeigen aber auch die Krystalle durch's Reiben kein phosphorescirendes Licht mehr.

Es findet ein bedeutender Unterschied in dieser Hinsicht zwischen den Krystallen dieses Salzes und denen, die sich unter starker Lichtentwicklung aus der Auflösung der glasartigen arsenichten Säure abgesetzt haben. Diese zeigen nach ihrer Bildung durch's Reiben ein stärkeres phosphorescirendes Licht, und behalten die Eigenschaft, durch's Reiben dieselbe hervorzubringen, weit länger. Reibt man, selbst nach 12 Stunden, die Krystallrinden mit einem Glasstab, so kann man dadurch leuchtende Streifen hervorbringen. Nach einigen Tagen ist aber auch bei der arsenichten Säure diese Eigenschaft verschwunden.

Die Lichterscheinung bei der Krystallisation des schwefelsauren Kalis kann aber in vielen Fällen nicht mit der Bestimmtheit hervorgebracht werden, wie die bei der Krystallisation der arsenichten Säure. Die verschiedenen Ursachen des Nichtgelingens dieser Erscheinung unter scheinbar gleichen Umständen aufzufinden, erforderte eine grofse Reihe von Versuchen; sie konnten erst nach langen und vergeblichen Bemühungen erkannt werden.

Werden die beiden Salze, das schwefelsaure Kali

und das schwefelsaure Natron, in dem angeführten Verhältnifs zusammengeschmolzen, so mufs die geschmolzene Masse bald, einige Stunden nach dem Erkalten, mit Wasser behandelt werden, wenn man die Lichterscheinung beim Krystallisiren des Salzes beobachten will. Läfst man sie 24 Stunden liegen, so zeigt sich bei der Krystallisation nur bei der Bildung weniger Krystalle ein Leuchten, und läfst man die Masse noch längere Zeit, einige Tage, liegen, so ist eine Lichterscheinung gar nicht zu bemerken.

Diese Versuche wurden auf die Weise angestellt, dafs eine bedeutende Menge des Salzgemenges geschmolzen und ein Theil der geschmolzenen Masse sogleich aufgelöst wurde. Zeigte sich beim Krystallisiren des Salzes aus der Auflösung eine starke Lichterscheinung, so wurden die andern Theile der geschmolzenen Masse kürzere oder längere Zeit für die Versuche aufbewahrt.

Durch längeres Liegen der geschmolzenen Masse scheint also das Salz aus dem glasartigen Zustand in den krystallinischen überzugehen. Bewahrt man das geschmolzene Salz ziemlich lange auf, so bedeckt es sich häufig mit einem Mehle von schwefelsaurem Natron, bisweilen aber auch nicht.

Hierbei machte ich eine Bemerkung, welche wohl Beachtung verdient. Wurde die geschmolzene Masse, von welcher ich mich durch's Auflösen eines Theils überzeugt hatte, dafs beim Krystallisiren derselben eine Lichterscheinung hervorgebracht wurde, vollkommen gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt, so behielt sie die Fähigkeit bei, auch nach mehreren Tagen nach dem Auflösen beim Krystallisiren eine Lichterscheinung zu zeigen.

Bei der arsenichten Säure zeigt sich ganz etwas Aehnliches. Christison [1]) hat die Bemerkung gemacht, dafs wenn glasartige arsenichte Säure unter Wasser aufbewahrt wird, sie den glasartigen Zustand beibehält, und

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVI S. 494.

Digitized by Google

nicht in den porcellanartigen übergeht. Ich fand diese Thatsache bestätigt. Ich habe glasartige arsenichte Säure sowohl unter Wasser, als auch unter Alkohol mehrere Jahre hindurch aufbewahrt, und gefunden, dafs sie glasartig bleibt, während ein Theil derselben Säure durch's Aufbewahren an der Luft nach einiger Zeit porcellanartig wurde. Dieselbe glasartige Säure wurde ferner mehrere Jahre hindurch trocken, aber beim vollkommenen Ausschlufs der Luft aufbewahrt; sie blieb in diesem Falle vollkommen glasartig.

In vielen Fällen konnte bei Wiederholung der Versuche unter scheinbar gleichen Umständen die Lichterscheinung bei der Krystallisation des schwefelsauren Kalis nicht bemerkt werden. Wenn diefs indessen der Fall war, so sah ich deutlich, dafs die Krystallisation des Salzes eine andere war, als die, wenn die Lichterscheinung stattgefunden hatte. Im letzteren Falle war kein wasserhaltiges schwefelsaures Natron mit seiner bekannten Form herauskrystallisirt, oder nur wenig davon, und diefs erst spät. War aber die Lichterscheinung nicht bemerkt worden, so hatte neben den Krystallen des schwefelsauren Kalis eine grofse Menge von wasserhaltigem schwefelsauren Natron sich durch's Erkalten abgeschieden.

Dieser Umstand erregte meine Aufmerksamkeit. Ich hatte mich schon bei den ersten Versuchen überzeugt, dafs das schwefelsaure Kali, welches sich unter Lichterscheinung durch's Krystallisiren ausgeschieden hatte, vor dem Löthrohr auf Platindraht geschmolzen, der Flamme eine gelbliche Farbe mittheilt, wie diefs Natronsalze zu thun pflegen. Ich legte aber auf diese Erscheinung wenig Gewicht, da es bekannt ist, wie aufserordentlich kleine Mengen von Natronsalz, mit vielem Kalisalz gemengt, die gelbe Farbe der Löthrohrflamme hervorbringen.

Spätere Untersuchungen zeigten indessen, dafs die unter Lichterscheinung ausgeschiedenen Krystalle nicht aus schwefelsaurem Kali bestehen, sondern ein Doppel-

Digitized by Google

pelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, letzteres im wasserfreien Zustand, sind, das nicht nur vollkommen die Krystallform des reinen schwefelsauren Kalis hat, sondern auch das äufsere Ansehen, und viele seiner Eigenschaften mit demselben theilt.

Mehrere Versuche des zu verschiedenen Zeiten unter Lichtentwicklung dargestellten krystallisirten Salzes zeigten, dafs der Schwefelsäuregehalt desselben 48,3 bis 48,5 Procent betrage. Diefs entspricht ungefähr einer Verbindung von 2 Atomen schwefelsaurem Kali und einem Atom schwefelsaurem Natron, welche der Berechnung nach im Hundert besteht aus:

Schwefelsäure	48,91
Kali	38,38
Natron	12,71
	100,00.

Der Schwefelsäuregehalt im schwefelsauren Kali beträgt 45,93 Procent, der des schwefelsauren Natrons 56,18 Procent.

Die Krystalle des Salzes decrepitiren so heftig, wie die des reinen schwefelsauren Kalis.

In dem Doppelsalze scheinen indessen die beiden näheren Bestandtheile sich in verschiedenen Verhältnissen zu verbinden. Als ich bei Krystallen, die unter Lichterscheinung sich ausgeschieden hatten, durch Platinchloridauflösung die Menge des Kalis bestimmte, erhielt ich in einem Versuche 35,7, in einem anderen 34,8 Proc. Kali. Diefs würde einer Zusammensetzung von 3 Atomen schwefelsaurem Kali und zwei Atomen von schwefelsaurem Natron entsprechen. — Ich lasse es unentschieden, ob das Salz, welches unter Lichterscheinung krystallisirt, ein Doppelsalz, nach einem bestimmten Verhältnifs zusammengesetzt, sey, und dafs die verschiedenen Resultate der Analyse davon herrühren, dafs dasselbe mit freiem schwefelsauren Kali gemengt sich abgeschie-

Digitized by Google

den hat, oder ob in dem Doppelsalze die näheren Bestandtheile als isomorph sich in mannigfaltigen Verhältnissen mit einander verbinden können.

Krystallisirte das Salz ohne Lichtentwicklung, so war der Schwefelsäuregehalt in demselben bedeutend gröfser, es enthielt also mehr schwefelsaures Natron. Liefs man die Flüssigkeit darauf länger erkalten, so krystallisirte wasserhaltiges schwefelsaures Natron, was nicht, oder in einem nicht bedeutenden Maafse der Fall ist, wenn bei der Krystallisation eine Lichtentwicklung stattgefunden hat. — Bei der Untersuchung eines krystallisirten Salzes, das sich ohne Lichtentwicklung ausgeschieden, welches scheinbar auch die Krystallform des schwefelsauren Kalis hatte, und das von der Flüssigkeit getrennt worden war, ehe in ihr wasserhaltiges schwefelsaures Natron krystallisirte, erhielt ich 50,41 Proc. Schwefelsäure. Es enthielt also viel schwefelsaures Natron gemengt.

Die Lichtentwicklung bei der Krystallisation wird also in diesem Falle dadurch bedingt, dafs ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, nicht reines schwefelsaures Kali, in einem geschmolzenen glasartigen Zustand in Wasser aufgelöst wird, und aus diesem Zustand in den krystallisirten übergeht. Die Lichtentwicklung findet also unter gleichen Umständen statt, wie die bei der Krystallisation der arsenichten Säure.

Aber da die näheren Bestandtheile des Doppelsalzes nicht durch starke Verwandtschaft gebunden sind, so scheiden sich oft in der Auflösung dieselben von einander, und die Salze, aus denen jenes Doppelsalz besteht, krystallisiren dann einzeln, das eine im reinen Zustande als wasserfreies, das andere als wasserhaltiges Salz.

Wenn diefs aber der Fall ist, so findet bei der Krystallisation der einzelnen Salze keine Lichtentwicklung statt. Diefs ist der Grund, weshalb diese Lichterschei-

nung bisweilen, wenn man sie willkührlich hervorrufen will, nicht stattfindet, was bei der, die bei der Krystallisation der arsenichten Säure sich zeigt, nicht der Fall ist.

Die Bedingungen, bei welchen das Doppelsalz nicht als solches aus seiner Auflösung krystallisirt, sondern in seine Bestandtheile zerfällt, sind schwer zu bestimmen, da sie von scheinbar unbedeutenden Ursachen herzurühren scheinen. Eine mehr niedrige Temperatur beim Auflösen des geschmolzenen Salzes und langsames Abdampfen scheint die Zersetzung des Doppelsalzes zu befördern, während ein Kochen beim Auflösen die Lichtentwicklung bei der Krystallisation zu befördern scheint. — Dafs durch ein längeres Aufbewahren der geschmolzenen Masse sie den glasartigen Zustand verliert, und dadurch ebenfalls wohl in ihre näheren Bestandtheile zerfällt, ist schon oben erwähnt worden.

Die leichte Zersetzbarkeit hat übrigens dieses Doppelsalz mit vielen andern gemein. Viele Doppelsalze werden oft schon durch kaltes Wasser zersetzt, und ihre näheren Bestandtheile werden nur durch besondere Umstände wieder zu dem Doppelsalze verbunden. Besonders ist diefs der Fall, wenn die beiden Salze, aus denen das Doppelsalz besteht, eine sehr verschiedene Auflöslichkeit im Wasser haben. Von den Doppelsalzen, welche die Schwefelsäure bildet, werden der Gay-Lussit und der Glauberit besonders leicht, schon durch Behandlung mit kaltem Wasser zersetzt.

Das Verhältnifs, in welchem schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron zusammengeschmolzen werden müssen, um bei der Behandlung mit Wasser das krystallisirte Doppelsalz unter Lichtentwicklung zu erzeugen, ist nicht gleichgültig. Gleiche Atome beider Salze, im wasserfreien Zustand, scheint hierfür das beste Verhältnifs zu seyn; denn mengt man die Salze in dem Verhältnifs, wie sie im Doppelsalze enthalten zu seyn scheinen, so schmel-

Digitized by Google

zen sie bei weitem schwerer, die geschmolzene Masse zerbröckelt beim Erkalten zu stark, und nach der Behandlung mit Wasser erhält man beim Krystallisiren nur eine schwache Lichterscheinung. Selbst ein Gemenge von 3 Atomen vom schwefelsauren Kali und 2 Atomen vom schwefelsauren Natron schmilzt sehr schwer, zerbröckelt beim Erkalten stark, und beim Krystallisiren des Salzes ist die Lichtentwicklung nur schwach. — Die zerbröckelten Stücke erschienen indessen unter dem Mikroskope vollkommen glasartig.

Wenn schwefelsaures Kali und wasserhaltiges schwefelsaures Natron nicht zusammengeschmolzen, sondern mit Wasser längere Zeit gekocht werden, und man darauf die filtrirte heifse Auflösung langsam erkalten läfst, so entsteht bisweilen eine sehr schwache Lichterscheinung bei der Krystallisation. Es sind indessen nur sehr wenige Lichtfunken, die sich zeigen, und die Lichterscheinung ist nicht mit der zu vergleichen, welche durch Krystallisation der Auflösung des geschmolzenen Salzes entsteht.

Sollte die Erklärung, welche ich von der Ursache der Lichterscheinung bei der Krystallisation des geschmolzenen Doppelsalzes gegeben habe, die richtige seyn, so ist diese Thatsache in sofern interessant, als sie zeigt, dafs schon beim Kochen der beiden nicht geschmolzenen Salze mit Wasser das Doppelsalz, und zwar zum Theil in einem Zustande gebildet wird, wie es in der Auflösung des geschmolzenen Salzes enthalten ist.

Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron scheint man bis jetzt noch nicht gekannt zu haben. Das schwefelsaure Natron in demselben hat nicht die Eigenschaft, aus einer gesättigten wäfsrigen Auflösung durch's Kochen als wasserfreies Salz gefällt zu werden; eine Eigenschaft, welche bekanntlich dem reinen schwefelsauren Natron eigenthümlich ist. — Setzt man zu einer, bei 33° C. gesättigten Auflösung

Digitized

von schwefelsaurem Natron schwefelsaures Kali im gepulverten Zustand, so wird wenig von demselben aufgelöst; die Auflösung läfst durch's Kochen noch wasserfreies schwefelsaures Natron fallen. Setzt man aber zu dieser Auflösung eine heifse gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali, so fällt durch's Kochen kein wasserfreies Salz nieder.

In früheren Zeiten wurde bei vielen technisch-chemischen Processen, bei der Bereitung der Salpetersäure, auch bei der der Schwefelsäure schwefelsaures Kali als Nebenproduct in so grofsen Massen gewonnen, dafs die Fabrikanten wegen der zweckmäfsigen Anwendung dieses Salzes in Verlegenheit kamen. Nach der allgemeinen Anwendung des in Chili vorkommenden salpetersauren Natrons ist indessen bekanntlich das schwefelsaure Kali so bedeutend im Preise gestiegen, dafs dieser Umstand bei der Alaunfabrikation von grofser Wichtigkeit geworden ist. Nach dieser Zeit habe ich beständig das im Handel vorkommende schwefelsaure Kali sehr natronhaltig gefunden. Das käufliche Salz hatte dann vollkommen die Form des schwefelsauren Kalis, und enthielt das Natron als wasserfreies schwefelsaures Natron. Das käufliche Salz enthielt also das beschriebene Doppelsalz.

In diesem Doppelsalze ist das Natron mit dem Kali isomorph, was sonst nicht der Fall ist; denn auch das in der Natur vorkommende wasserfreie schwefelsaure Natron (Thenardit) hat nicht die Form des schwefelsauren Kalis. Es scheint, dafs wenn ein Kalisalz mit einem entsprechenden Natronsalz zusammenkrystallisirt, das Doppelsalz in den Fällen die Form des Kalisalzes annimmt, wenn in demselben mehr Atome des Kalisalzes als Atome des Natronsalzes enthalten sind.

Durch neuere Untersuchungen wissen wir, dafs in den gemeinen Feldspäthen, auch selbst im Adular Natron enthalten ist, dafs also diese Feldspäthe eigentlich Verbindungen von Kalifeldspath und von Natronfeldspath (Al-

Digitized by Google

bit) sind. Aber da in allen mehr Atome des ersteren als des letzteren enthalten sind, so haben sie die Form des Kalifeldspaths und nicht die des Albits.

Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron entsteht, aufser durch unmittelbares Zusammenschmelzen beider näheren Bestandtheile, noch auf mannigfaltige andere Weise, und immer wird die Krystallisation aus einer heifsen Auflösung des geschmolzenen Doppelsalzes mit einer Lichterscheinung begleitet.

Es entsteht besonders, wenn schwefelsaures Kali mit Chlornatrium zusammengeschmolzen wird. Wird die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser auf dieselbe Weise behandelt, wie das geschmolzene Gemenge von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron, so entsteht bei der Krystallisation die schönste Lichterscheinung, und die ausgeschiedenen Krystalle haben ganz die Form des schwefelsauren Kalis. Sie bestehen aber aus dem Doppelsalze von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron; sie enthalten nicht eine Spur von Chlormetall, wenn sie im zerriebenen Zustande so lange mit kaltem Wasser abgewaschen werden, bis das Waschwasser die Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. Bei der Untersuchung gaben sie 48,5 Proc. Schwefelsäure.

Es scheint, dafs das Doppelsalz aus diesem geschmolzenen Gemenge besser entsteht, als aus dem aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen. Die Lichterscheinung bei der Krystallisation erfolgt wenigstens regelmäfsiger, und es scheiden sich nicht Krystalle vom wasserhaltigen schwefelsauren Natron ab.

Ich fand, dafs das beste Verhältnifs, in welchem Chlornatrium mit schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen werden mufs, um bei der Krystallisation der Auflösung die beste Lichterscheinung zu erhalten, ein Gewichtstheil Chlornatrium und 2 Theile schwefelsaures Kali sey. Das sind nicht gleiche Atomgewichte beider Salze, denn in diesem Falle hätten 1,3 Th. Chlornatrium mit

Digitized by Google

2 Th. schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen werden müssen.

Auch durch's Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit kohlensaurem Natron erhält man eine geschmolzene Masse, aus deren heifs bereiteter Auflösung die Krystalle des Doppelsalzes unter sehr starker Lichterscheinung beim Erkalten sich abscheiden. Auch hierbei ist es gut, nicht gleiche Atomengewichte von beiden Salzen anzuwenden. Ich nahm 8 Gewichtstheile vom schwefelsauren Kali und 3 Theile vom wasserfreien kohlensauren Natron, welche beide in diesem Verhältnifs sehr gut zusammenschmolzen.

Werden beide Salze, schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron, in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, und die zusammengeschmolzenen Massen mit einem Ueberschufs von Essigsäure, die mit vielem starken Alkohol vermischt ist, behandelt, so bleibt das Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron ungelöst. Aber dieses so gebildete Doppelsalz, das sich in kleinen Krystallen ausgeschieden hatte, gab eine Auflösung, welche beim Krystallisiren keine Lichterscheinung gab, und auch keine geben konnte.

Ich erhielt ferner durch's Zusammenschmelzen von Chlorkalium mit wasserfreiem schwefelsauren Natron, und Auflösung der geschmolzenen Masse bei der Krystallisation das Doppelsalz unter starker Lichterscheinung.

Durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali, sowohl mit Borax als auch mit phosphorsaurem Natron, konnte das Doppelsalz nicht erhalten werden, und also auch keine Lichterscheinung bei der Krystallisation der Auflösungen der geschmolzenen Massen.

Durch vielfältige Versuche habe ich mich überzeugt, dafs das schwefelsaure Kali bei der Krystallisation nie eine Lichterscheinung giebt, wenn es mit Salzen, welche nicht Natron enthalten, zusammengeschmolzen wird. Ich habe das schwefelsaure Kali mit kohlensaurem Kali, mit

Digitized by Google

Chlorkalium, mit schwefelsaurem Silberoxyd, mit schwefelsaurer Talkerde, ferner das schwefelsaure Natron mit schwefelsaurem Silberoxyd, mit schwefelsaurem Kupferoxyd, mit molybdänsaurem Kali und mit wolframsaurem Kali, oft auch diese Salze in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, ohne beim Erkalten der Auflösung der geschmolzenen Masse eine Lichterscheinung bei der Krystallisation wahrnehmen zu können.

Da das schwefelsaure Silberoxyd die Form des wasserfreien schwefelsauren Natrons hat, so erwartete ich durch's Zusammenschmelzen desselben mit schwefelsaurem Kali und Auflösung der geschmolzenen Masse beim Krystallisiren eine Lichterscheinung. Aber die geschmolzene Masse war krystallinisch.

Ich habe ferner mehrere andere Kalisalze mit den analogen Natronsalzen zusammengeschmolzen, ohne in der Auflösung der geschmolzenen Masse bei der Krystallbildung Lichterscheinungen wahrnehmen zu können. Ich erhielt wenigstens negative Resultate durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Natron, von Chlorkalium mit Chlornatrium, von salpetersaurem Kali mit salpetersaurem Natron.

Es ergiebt sich also, dafs von den Kalisalzen es nur das Doppelsalz, aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron bestehend, zu seyn scheint, welches bei der Krystallisation eine Lichterscheinung zeigt, und zwar auch nur dann, wenn es im geschmolzenen unkrystallinischen Zustand aufgelöst worden ist.

Ich habe oben angeführt, dafs Pleischl eine Lichterscheinung bei der Krystallisation des zweifach schwefelsauren Kalis bemerkt hat. Ich habe mehrere Versuche mit diesem Salze angestellt, aber nie ein Leuchten beim Krystallisiren des Salzes bemerken können. Es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dafs das zweifach schwefelsaure Kali bei seiner Krystallisation eine Lichterscheinung geben könne. Denn dieses Salz bildet nach

Digitized by Google

dem Schmelzen einen vollkommen klaren, durchscheinenden Kuchen, der aber nach kurzer Zeit milchicht und undurchsichtig wird. Es sind diefs Bedingungen, unter denen man in der Auflösung des geschmolzenen Salzes bei der Krystallisation eine Lichterscheinung erwarten könnte. Aber es ist bekannt, wie leicht das Salz sich bei seiner Auflösung in Wasser zersetzt. Löst man es in sehr wenig heifsem Wasser auf, so fällt das Salz beim Erkalten als Pulver nieder; wendet man mehr Wasser zur Auflösung an, so zersetzt es sich sehr leicht in neutrales schwefelsaures Kali, welches aus der Auflösung krystallisirt und in freie Schwefelsäure. Um diefs Zerfallen des Salzes zu verhindern, mufs zur Auflösung freie Schwefelsäure hinzugefügt werden. Man erhält dann freilich gröfsere Krystalle des Salzes, aber sie sind nicht durch unmittelbare Auflösung des geschmolzenen Salzes in Wasser entstanden.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VII. *Mechanische Verbreitung von Salzlösung in der Luft.*

In einer Fabrik, der ich seit längerer Zeit vorgestanden, wurde eine Erfahrung gemacht, die dem wissenschaftlichen Publikum vielleicht nicht allgemein bekannt seyn dürfte. Zum Behufe der Gewinnung von Bleiweifs wurde kohlensaures Gas mittelst einer archimedischen Schnecke in Bleilösung geleitet. Obwohl diese Lösung nur die gewöhnliche Temperatur besafs, so wurde die Atmosphäre des Locals doch bald in dem Grade mit Bleitheilchen angeschwängert, dafs die Arbeiter Bleikolik bekamen, und besondere Vorkehrungen getroffen werden mufsten, um sie dagegen zu schützen.

Kindler.

Digitized by Google

VIII. *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Feldspaths und anderer verwandter Gattungen.*

Die in dem Folgenden mitgetheilten Untersuchungen sind die Resultate von Analysen, die in den letzten Jahren von verschiedenen jungen Chemikern, die sich in dem Laboratorium vom Prof. H. Rose mit practischer Chemie beschäftigten, ausgeführt sind. Sie wurden auf meine Veranlassung unternommen, und ich wollte sie mit andern Untersuchungen vereint, nicht ohne vollständige Beschreibung der analysirten Gattungen bekannt machen. Da ich indessen jetzt noch zu sehr mit andern Arbeiten beschäftigt bin, so schien es mir nützlich, ihre Bekanntmachung nicht länger aufzuschieben, wenn ich sie auch jetzt nur mit wenigen mineralogischen Bemerkungen begleiten kann.

1. Feldspath.

Die Analysen des Feldspaths wurden angestellt, um auszumachen, ob der Natrongehalt, der nach den Untersuchungen von Abich in allen Abänderungen des glasigen Feldspaths enthalten ist [1]), nicht auch in den übrigen Abänderungen des Feldspaths, dem Adulare und dem sogenannten gemeinen Feldspath, wenn auch in geringerer Menge, vorkomme, indem es leicht möglich wäre, dafs derselbe bei den früheren Analysen des Feldspaths übersehen worden sey. Die angestellten Analysen bestätigten diese Meinung vollkommen, und gaben so ein Resultat, zu welchem unterdessen auch Abich selbst in

1) Vergl. Poggendorff's Annalen, Bd. L S. 139 etc.

einer neueren Abhandlung [1]) gelangt war, zu dessen Bestätigung sie nun dienen.

Die Analysen betreffen den Adular vom Gotthardt, und den gemeinen Feldspath von Schwarzbach im Riesengebirge und von Alabaschka bei Mursinsk im Ural.

Der Adular vom Gotthardt ist bekannt; es wurde von ihm ein durchsichtiges Stück von einem gröfseren Krystall zur Analyse genommen.

Der Feldspath von Schwarzbach kommt in grofsen schönen Krystallen in den Drusenräumen von Granit vor. Er ist im Bruch lichte röthlichweifs, und nur an den Kanten durchscheinend. Die Krystalle erreichen zuweilen eine bedeutende Gröfse, haben auf der Oberfläche häufig einen Anflug von rothem Eisenoxyd, und sind auf den Seitenflächen des rhombischen Prismas mit kleinen durchsichtigen und wasserhellen Krystallen von Albit besetzt. Die Albitkrystalle sind auf die bekannte Weise regelmäfsig mit dem Feldspath verwachsen, aber die Masse des Albits schneidet scharf an der des Feldspaths ab, und dringt durchaus nicht in diese ein, was bei der grofsen Verschiedenheit beider Substanzen in Farbe und Durchsichtigkeit deutlich zu erkennen ist.

Der Feldspath von Alabaschka ist gelblichweifs, an den Kanten durchscheinend, und kommt in zum Theil noch gröfseren Krystallen als der vorige, ebenfalls in den Drusenräumen von Granit vor [2]).

Die Analysen der beiden ersteren Abänderungen wurden von dem Hrn Awdeëff, Capitain bei dem Kaiserlich russischen Bergkorps in Petersburg, die der letzten von Hrn. Mofs aus Philadelphia angestellt. Von jeder Abänderung wurden zwei Analysen gemacht; bei

1) A. a. O. Bd. LI S. 519 etc.

2) Vollständigere Nachrichten über diesen Feldspath finden sich in G. Rose's mineralog. geogn. Reise nach dem Ural, dem Altai und dem Kaspischen Meere, Th. I S. 443.

Digitized by Google

der einen (I) wurde der Feldspath mit kohlensaurem Natron, bei der zweiten (II) mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen, und durch diese vorzugsweise die Alkalien, durch jene die übrigen Bestandtheile bestimmt.

Die Analyse des Adulars vom Gotthardt gab:

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgehalt.	
Kali	—	14,17	14,17	2,40	1
Natron	—	1,44	1,44	0,37	
Kalkerde	Spur	—	Spur		
Talkerde	Spur	—	Spur		
Thonerde	17,88	18,69	18,28	8,54	3
Eisenoxyd	Spur	—	Spur		
Kieselsäure	65,75		65,75	34,16	12
			99,64.		

Die Analyse des Feldspaths von Schwarzbach:

	I.	II.
Kali	—	8,85
Natron	—	5,06
Kalkerde	0,21	
Talkerde	0,31	
Thonerde	20,03	
Eisenoxyd	0,18	
Kieselsäure	67,20.	

Die Analyse des Feldspaths von Alabaschka:

	I.	II.
Kali	—	10,18
Natron		3,50
Kalkerde	0,11	0,11
Talkerde	—	—
Thonerde	20,77	21,10
Eisenoxyd	—	
Kieselsäure	65,91	

Digitized by Google

Aus diesen Analysen, verglichen mit denen von Abich, geht hervor, dafs der durchsichtige auf Gängen in dem metamorphischen Gebirge des Gotthardt vorkommende Feldspath (Adular) die geringste Menge Natron enthält; 1,44 Proc. nach Awdeëff, 1,01 Proc. nach Abich, der aber aufserdem noch 1,34 Proc. Kalkerde darin angiebt. Der nur an den Kanten durchscheinende (sogenannte gemeine) Feldspath aus dem Granit enthält davon in der Regel mehr; der Natrongehalt variirt bei diesem von 1,25 Proc. (bei dem Feldspath von Baveno nach Abich) bis 5,06 Proc. (bei dem Feldspath von Schwarzbach), ist also zuweilen noch gröfser als bei dem in dem neueren vulkanischen Gebirge vorkommenden glasigen Feldspath, wo er nach den Untersuchungen von Abich und Berthier nur höchstens 4,1 Proc. beträgt.

2. Albitähnliches Mineral aus Pensylvanien.

Das Stück, von welchem zur Analyse genommen wurde, ist ein tafelartiges Bruchstück eines gröfseren Krystalls, das Hr. Prof. Weifs schon vor mehreren Jahren unter einer Parthie nordamerikanischer Mineralien für die Königliche Sammlung in Berlin erworben hatte. Es ist im Ganzen von der Gestalt der Haüy'schen primitiven Form des Feldspaths, die Hauptflächen der Tafel werden von der deutlichsten Spaltungsfläche *P* gebildet, zwei gegenüberliegende Seitenflächen von den Flächen *M*, zwei andere gegenüberliegende von den Flächen *T* [1]); und alle diese Flächen sind theils Krystallflächen, theils Spaltungsflächen. Die Flächen *P* sind ziemlich glänzend; von den Seitenflächen sind die Krystallflächen matt, die Spaltungsflächen etwas glänzender. Die Flächen *P* sind aber glatt; sie haben nicht die Streifung parallel der Kante mit den Flächen *M*, die durch die beim Albit gewöhnliche Zwillingsverwachsung entsteht; dagegen fin-

1) Vergl. die Figuren des Feldspaths in dem Atlas von Haüy.

Digitized by Google

det sich eine solche Streifung auf den Flächen *M*, die aber nicht parallel mit den Kanten von *P* geht, wie diefs auch zuweilen bei dem Albit und eben so bei dem Labrador vorkommt, sondern sehr auffallend parallel einer auf der Kante zwischen *T* und *M* ungefähr rechtwinkligen Richtung. Diese Streifung rührt demnach von einer Menge zwillingsartig eingewachsener Stücke her, deren Zwillingsebene die gerade Endfläche oder eine dieser in ihrer Lage nahe kommenden Fläche ist; eine solche ist aber beim Albit gar nicht bekannt, daher die Streifung noch etwas Unerklärliches hat. Messungen der Winkel lassen sich bei dem geringen Glanze der Flächen mit dem Reflexionsgoniometer nicht anstellen; mit dem Anlegegoniometer findet man die Neigung von *P* gegen die gestreifte *M*-Fläche ungefähr rechtwinklig, die von *P* gegen *T* ungefähr 112°. Das Bruchstück ist sonst schneeweifs, an den Kanten durchscheinend, und von der Härte des Albits [1]).

Die Analyse dieses Minerals wurde von Hrn. Redtenbacher aus Wien im Sommer 1839 unternommen. Derselbe stellte drei verschiedene Analysen an, eine vermittelst kohlensauren Natrons (I), die beiden andern (II und III) vermittelst Flufssäure.

Die nach beiden Methoden abgeschiedene Thonerde verhielt sich indessen anders, als die bei andern kieselsäurehaltigen Mineralien abgeschiedene Thonerde. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, blieb ein nicht unbedeutender weifser Rückstand, der beim Aussüfsen mit Wasser milchicht durch's Filtrum ging, und nur dann auf demselben erhalten werden konnte, wenn das Aussüfsungswasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt war. Vor dem Löthrohre zeigte dieser Rückstand die deutlichsten Reactionen von Titansäure.

Da die Menge der Titansäure nicht gut quantitativ bestimmt werden konnte, so ist sie nicht bei den Be-

1) Eine genauere Untersuchung dieses Stückes behalte ich mir noch vor.

Digitized by Google

standtheilen des Minerals besonders aufgeführt worden, sie ist indessen in der aufgeführten Menge der Thonerde enthalten. Das Resultat der drei Analysen ist folgendes:

	I.	II.	III.	Mittel.	Sauerstoffgehalt.	
Natron		9,75	10,08	9,91	2,53	3,31
Kali		1,42	1,72	1,57	0,26	
Kalkerde	1,60	1,36	1,35	1,44	0,40	
Talkerde	0,32	0,32	0,30	0,31	0,12	
Thonerde (titanhaltig)	19,28	19,14	20,51	19,64	9,17	
Kieselsäure	67,20			67,20	34,91	
				100,07.		

Nach diesen Analysen läfst sich keine passende Formel aufstellen. Für Albit ist der Gehalt an Kieselsäure zu gering, der Sauerstoffgehalt müfste dazu um fast 5 Proc. gröfser seyn, oder stimmt nur dann, wenn man die Kalkerde und Talkerde ganz vernachlässigt.

3. Oligoclas von Ajatskaja, nördlich von Katharinenburg im Ural.

Dieser Oligoclas findet sich in zuweilen $1\frac{1}{2}$ Zoll langen Krystallen in einer graulichweifsen Grundmasse eingewachsen. Ich habe diese Krystalle schon bei einer früheren Gelegenheit in diesen Annalen [1]) erwähnt, hielt sie aber dort für Labrador; die Analyse, welche im Sommer 1840 von Hrn. Francis aus London angestellt ist, bewies aber, dafs sie zum Oligoclas zu rechnen sind.

Hr. Francis stellte zwei Analysen damit an, eine vermittelst kohlensauren Natrons (I.) und die andere vermittelst Flufssäure (II.). Sie gaben:

1) Bd. XXXIV S. 20. Vergl. auch G. Rose, Reise nach d. Ural, Th. I S. 144.

Digitized by Google

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgehalt.	
Natron		7,55	7,55	1,93	3,60=1
Kali		3,91	3,91	0,66	
Kalkerde	2,11	2,22	2,16	0,60	
Talkerde	1,23	0,86	1,05	0,41	
Thonerde	19,68	24,97	19,68	9,46	10,72=3
Eisenoxyd	4,11		4,11	1,26	
Kieselsäure	61,06		61,06	31,72	31,72=9
			99,52.		

Die chemische Formel ist daher:

$$\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Na}}\\ \dot{\mathrm{K}}\\ \dot{\mathrm{Ca}}\\ \dot{\mathrm{Mg}}\end{matrix}\right\} \dddot{\mathrm{Si}} + \left.\begin{matrix}\dddot{\mathrm{Al}}\\ \dddot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\} \dddot{\mathrm{Si}}^2$$

Der Oligoclas von Ajatskaja unterscheidet sich von dem von Stockholm durch einen gröfseren Gehalt an Kali und Eisenoxyd. Wahrscheinlich sind nun auch die Krystalle, die in dem antiken und dem Harzer grünen Porphyr eingewachsen, und den Krystallen von Ajatskaja so ähnlich sind, Oligoclas, und der Name Labradorporphyr ist daher für diese Gesteine in Oligoclasporphyre umzuändern.

4. Albitähnliches Mineral von Pisoje bei Popayan in Columbien.

Es findet sich in eingewachsenen Krystallen, welche breite, symmetrisch sechsseitige Prismen sind, und im Allgemeinen ganz das Ansehen des Albits haben. Sie sind, wie diese, auf der deutlichsten Spaltungsfläche (*P*) stark gestreift, bilden also eigentlich stets Krystallgruppen, die aus einer Menge regelmäfsig verwachsener Individuen bestehen. Sie sind schneeweifs, jedoch stark durchscheinend, und auf den Spaltungsflächen stark glänzend, aber sind nicht eben genug, um die Gröfse der

Digitized by Google

einspringenden Winkel mit Genauigkeit zu bestimmen. Sie sind von verschiedener Gröfse, in dem Querbruche zuweilen 8 Linien lang und 5 Linien breit, gewöhnlich aber kleiner, und liegen sehr häufig in einer grünlich grauen, harten, im Bruche splittrigen Grundmasse. Aufser den beschriebenen Krystallen finden sich darin noch eine grofse Menge, aber meistentheils sehr kleiner, Krystalle von grünlichschwarzer Hornblende, die sehr vollkommen spaltbar sind, und ferner einzelne Körner von graulichweifsem Quarz. Das Stück dieses ausgezeichneten Porphyrs, von welchem ein kleiner Theil zur Analyse der weifsen Krystalle verwandt wurde, befindet sich in der hiesigen Königlichen Sammlung, und wurde von Hrn. von Humboldt aus Amerika mitgebracht.

Die Analysen wurden von Hrn. Francis angestellt [1]). Er machte auch hier zwei Analysen, eine mit kohlensaurem Natron, die andere mit Flufssäure; bei der letzteren wurden die Gewichtsmengen der Alkalien mit Genauigkeit bestimmt, die der Thonerde und der Kalkerde mufsten durch einen Zufall unbestimmt bleiben. In der folgenden Aufzählung der Bestandtheile sind die Resultate beider Analysen vereinigt.

		Sauerstoffgehalt.	
Natron	6,19	1,58	
Kali	0,80	0,13	4,34 = 1
Kalkerde	9,38	2,63	
Thonerde	26,52	12,38	
Eisenoxyd	0,70	0,21	12,59 = 3
Kieselsäure	56,72	29,46	= 7
	100,31.		

Die Sauerstoffmengen der Bestandtheile verhalten sich, wenn man die isomorphen zusammenfafst, beinahe wie

1) Hr. Francis bestimmte auch das specifische Gewicht der weifsen Krystalle, uud fand dasselbe 2,64.

Digitized by Google

: Zahlen 1, 3, 7. Ist dieſs Verhältniſs das richtige, so ürde die Formel für dieſs Mineral seyn:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}^3\\ \dot{K}^3\\ \dot{Ca}^3\end{matrix}\right\} \ddot{Si}^4 + 3\ddot{Al}\ddot{Si}$$

Das Mineral würde demnach eine neue Gattung bilden, doch scheint es wohl zweckmäſsig, vor der bestimmten Annahme derselben, die Bestätigung von andern Seiten abzuwarten.

5. Labradorähnliches Mineral von Baumgarten in Schlesien.

Es ist nicht krystallisirt, sondern findet sich in einem groſskörnigen Gemenge mit schwärzlichgrüner Hornblende [1]), in welchem Gemenge es den bei weiten vorherrschenden Gemengtheil ausmacht. Die körnigen Stücke sind unter einander stark verwachsen, die Spaltungsflächen derselben sind nicht sehr vollkommen, auch meistentheils etwas gekrümmt, ihrer Lage und Beschaffenheit aber im Allgemeinen mit dem Albit übereinstimmend; auch findet eine Streifung auf der P-Fläche statt, sie ist aber nicht sehr deutlich. Das Mineral ist dabei schneeweiſs, nur schwach an den Kanten durchscheinend, im Bruch uneben.

Die chemische Untersuchung desselben wurde im Sommer 1838 von Hrn. Varrentrapp aus Frankfurth am Main ausgeführt. Zwei Analysen mit kohlensaurem Natron (I) und mit Flufssäure (II) angestellt, ergaben:

1) Die Hornblende hat ein nicht gewöhnliches Ansehen; die Spaltungsflächen sind sehr stark parallel ihren gegenseitigen Durchschnitten gestreift, und immer etwas gekrümmt und gebogen.

Digitized by Google

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgehalt.	
Natron	9,33	9,44	9,39	2,40	4,40
Kalkerde	6,75	6,38	6,54	1,84	
Talkerde	0,39	0,43	0,41	0,16	
Thonerde	24,98	25,48	25,23	11,78	
Kieselsäure	58,55	58,27	58,41	30,27	
	100,00	100,00 [1])	99,98.		

Die Sauerstoffmengen der Bestandtheile stehen in keinem einfachen Verhältnisse; sie verhalten sich ungefähr wie die Zahlen 1, $2\frac{1}{2}$, 7, wonach sich keine einfache Formel bilden läfst. Im Ganzen ist die Zusammensetzung dieses Minerals nicht sehr von der des vorigen verschieden; aber es erfordert noch eine genauere Untersuchung, um zu entscheiden, ob beide zu einer und derselben Gattung gehören.

G. Rose.

1) In dem Ergebnifs der Analyse I ist der Natrongehalt, und in dem der Analyse II der Kieselsäuregehalt gleich dem Unterschiede der Summe der übrigen Bestandtheile von Hundert gesetzt.

Digitized by Google

IX. *Ueber die Zusammensetzung des Wolframs; vom Grafen Franz Schaffgotsch.*

Wenn ich im Folgenden an die Stelle der herrschenden Ansicht, welche das Mineral Wolfram als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul betrachtet, eine andere zu setzen suche, wonach das mit dem gedachten Erze gleichnamige Metall sich darin im Zustande niederer Oxydation befinden würde, so sehe ich mich hiezu durch eine Reihe analytischer Versuche veranlafst, welche, obgleich zunächst nur in der Absicht angestellt, das bei den Wolframen verschiedener Fundorte vorkommende Schwanken des Eisen- und Manganoxydulgehaltes aufzuklären, mich doch bald mit zwei besonderen Umständen bekannt machten, welche ohne Zweifel für die Kenntnifs der chemischen Natur des Wolframs von gröfserer Wichtigkeit sind, als die wechselseitige Vertretung zweier als isomorph längst nachgewiesenen Basen.

Diese besonderen Umstände sind: 1) dafs die Summe der Basen stets gröfser gefunden wurde, als sie in einem neutralen wolframsauren Doppelsalz von Eisenoxydul und Manganoxydul seyn kann; 2) dafs auch mehr Wolframsäure erhalten wurde, als die Theorie voraussetzt, woraus sich ein Totalüberschufs von mehreren Procenten ergab. Dieses allgemeine Resultat, verbunden mit den speciellen Zahlenangaben der Analysen deutet, wie wir sehen werden, unverkennbar darauf hin, dafs der Wolfram nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd enthalte, und erstere bei der Analyse nur durch Oxydation aus letzterem sich bilde.

Was nun die Analyse selbst betrifft, so wurde, so-

Digitized by Google

bald es nicht darauf ankam, die Quantität der Säure zu bestimmen, das feingepulverte Mineral mit der ungefähr dreifachen Menge von kohlensaurem Natron geschmolzen, das nach dem Auswaschen zurückbleibende Gemenge der Oxyde von Eisen und Mangan in Salzsäure gelöst, und die Scheidung beider Metalle auf die bekannte Weise mittelst Aetzammoniaks und bernsteinsauren Ammoniaks bewerkstelligt. Da durch Säuren weder aus dem wolframsauren Natron die Wolframsäure noch aus dem correspondirenden Schwefelsalz das Wolframsulfid nur einigermafsen vollständig gefällt werden kann, so mufste ich zur Bestimmung der Wolframsäure eine andere, zwar im höchsten Grade langwierige, aber sichere Methode wählen. Es wurde nämlich das möglichst feine Wolframpulver durch anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Hiebei mufs man die Säure sehr oft erneuern, und darf die Operation nicht eher für beendigt halten, als die Farbe der abgeschiedenen Wolframsäure rein citronengelb ist; denn die zuvor auftretende grüne Farbe, welche wohl auf einer Einmengung des blauen intermediären Oxydes [1]) beruht, macht die Erkennung des noch unzersetzten Mineralpulvers unmöglich. Aus der von der Wolframsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde, nach vollständiger Sättigung durch Ammoniak, das Eisen und das Mangan gefällt, und das von den Schwefelmetallen Abfiltrirte zur Trocknifs eingedampft, um durch Glühen des Rückstandes den in der Salzsäure gelöst gebliebenen geringen Antheil der Wolframsäure zu gewinnen. Ich habe auch versucht, den Wolfram mit Chlorcalcium zu schmelzen, und aus der so gebildeten wolframsauren Kalkerde die Säure durch Chlorwasserstoffsäure abzuscheiden, was sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen liefs.

1) Wolframpulver, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt eine indigblaue Flüssigkeit, die sich an der Luft entfärbt und weifsliche Flocken absetzt.

Digitized by Google

Gehen wir jetzt zu den einzelnen Analysen über.

A. Wolfram von Monte Video, spec. Gewicht [1]) =7,544.

Ich schmolz 2,380 Grm. des Minerals mit 11 Grm. kohlensaurem Natron, und erhielt 0,510 Grm. Eisenoxyd, 0,1277 Grm. Manganoxydoxydul, woraus sich 19,24 Proc. Eisenoxydul und 4,97 Proc. Manganoxydul ergeben. Zwischen beiden Oxydulen ist das Sauerstoffverhältnifs wie 4,379 : 1,114, d. h. ungefähr =4 : 1. Zwischen dem dritten Bestandtheil des Wolframs und den beiden Oxydulen ist das Sauerstoffverhältnifs natürlich ein ganz verschiedenes, je nachdem man die fehlenden 75,89 Proc. für Wolframsäure oder für Wolframoxyd nimmt. Im ersten Falle verhält sich die Sauerstoffmenge des durch den Verlust gefundenen Bestandtheils zur Summe des Sauerstoffs in den Oxydulen wie 15,332 : 5,493=2,77 : 1, im andern Falle wie 10,973 : 5,493=2,00 : 1. Man sieht, wie günstig diese Zahlen der Annahme von Wolframoxyd im Wolfram sind. Die chemische Formel für das gedachte Mineral von Monte Video ist dann $\dot{Mn}\ddot{W}+4\dot{Fe}\ddot{W}$.

B. Wolfram von Ehrenfriedersdorf.

Die Zerlegung geschah nach obiger Weise, und gab für 2,456 Grm. Wolfram 0,524 Grm. Eisenoxyd und 0,125 Grm. Manganoxydoxydul. Hieraus folgen 19,16 Proc. Eisenoxydul und 4,74 Proc. Manganoxydul. Die Sauerstoffmengen beider Basen verhalten sich wie 4,362 : 1,062, oder nahe wie 4 : 1. Die fehlenden 76,10 Proc. enthalten, als Wolframsäure berechnet, 15,392, als Wolframoxyd berechnet, 11,004 Sauerstoff, woraus sich zwischen elektronegativen und elektropositiven Bestandtheilen des Wolframs ein Sauerstoffverhältnifs wie 2,84 : 1 im einen und wie 2,03 : 1 im andern Fall ergiebt. Dieser Wolfram ist also mit dem vorigen identisch, und wird ebenfalls durch die Formel $\dot{Mn}\ddot{W}+4\dot{Fe}\ddot{W}$ bezeichnet.

1) Die völlige Genauigkeit der spec. Gewichte will ich nicht verbürgen.

Digitized by Google

C. Wolfram von Chanteloupe, spec. Gewicht =7,437 bei 11° C.

Es wurden 3,333 Grm. des Minerals mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und daraus erhalten 0,6595 Grm. Eisenoxyd und 0,222 Grm, Manganoxydoxydul, oder 17,81 Proc. Eisenoxydul und 6,20 Proc. Manganoxydul. Die Sauerstoffmengen der Oxydule stehen im Verhältnifs von 4,055 : 1,390 oder ungefähr 3 : 1. Die Menge des dritten Bestandtheils im Wolfram, aus dem Verlust berechnet, ist 75,99 Proc. mit 10,987 Sauerstoff, wenn wir ihn als Wolframoxyd betrachten. Diefs giebt zwischen letzterem und den Basen ein Verhältnifs des Sauerstoffs, wie 2,02 : 1; unter Voraussetzung von Wolframsäure verhielte sich ihr Sauerstoff zu dem der Basen wie 15,370 : 5,445 = 2,82 : 1. Diese Analyse, welche zu der Formel $\dot{Mn}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{W}$ berechtigt, wurde durch zwei andere Zerlegungen bestätigt, von denen die erste mittelst kohlensauren Natrons, die andere mittelst kochender Chlorwasserstoffsäure geschah; und zwar gab die erste Analyse für 2,941 Grm. Wolfram 0,53908 Grm., oder 18,33 Proc. Eisenoxydul und 0,16675 Grm. oder 5,67 Proc. Manganoxydul, bei der zweiten aber wurden aus 0,9975 Grm. Wolfram erhalten 0,17665 Grm. = 17,71 Proc. Eisenoxydul, ferner 0,06274 Grm. oder 6,29 Proc. Manganoxydul und 0,803 Grm. oder 80,52 Proc. Wolframsäure, im Ganzen also 104,52 Procent. Nach der Theorie müssen 100 Theile der Verbindung $\dot{Mn}\,\ddot{W} + 3\,\dot{Fe}\,\ddot{W}$, falls sich das darin befindliche Wolframoxyd zu Wolframsäure oxydirt, 105,48 Theile geben, was bis auf ein Procent mit der Erfahrung übereinstimmt.

D. Wolfram von Zinnwald, spec. Gewicht =7,191 [1]).

Es wurden zunächst fünf Analysen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron angestellt, um die Menge

1) Somit ist der manganhaltigste Wolfram der specifisch leichteste, obgleich das metallische Mangan nach John schwerer als Eisen ist.

Digitized by Google

der Basen zu bestimmen. Bei der ersten Analyse lieferten 2,9625 Grm. Wolfram 0,315 Grm. Eisenoxyd und 0,4815 Grm. Manganoxydoxydul, was einen Gehalt von 9,55 Proc. Eisenoxydul und 15,12 Manganoxydul giebt. Das Sauerstoffverhältnifs zwischen den Oxydulen ist wie 2,173 : 3,392 oder beinahe wie 2 : 3. — Bei der zweiten Analyse erhielt ich aus 2,6755 Grm. Wolfram 0,283 Grm. Eisenoxyd, d. h. 9,49 Proc. Eisenoxydul und 0,427 Grm. Manganoxydoxydul, d. h. 14,85 Procent Manganoxydul. Diefs stimmt nahe mit dem Obigen überein, und zeigt ein Sauerstoffverhältnifs des Eisenoxyduls zum Manganoxydul an, wie 2,160 : 3,330, was sich der Proportion 2 : 3 noch mehr nähert.

Die dritte und vierte Analyse, beide unvollständig, lieferten 9,50 Proc. Eisenoxydul und 14,57 Proc. Manganoxydul.

Die fünfte Analyse, angestellt mit 3,0895 Grm. Wolfram, mifsglückte in sofern, als das Eisenoxyd sehr manganhaltig niedergeschlagen wurde, und deshalb auf Kosten des Manganoxydoxyduls zu schwer ausfiel; es wog nämlich das erstere 0,374 Grm. (10,88 Proc. Eisenoxydul) und das letztere 0,443 Grm. (13,25 Proc. Manganoxydul). Somit läfst sich nur die Summe beider Basen zu 24,13 Proc. angeben. Setzt man im Zinnwalder Wolfram 9½ Proc. Eisenoxydul voraus, so steigt die Berechnung der Summe auf 24,17 Proc., also um eine zu vernachlässigende Gröfse.

Kehren wir nun zu den beiden ersten Analysen zurück, um das Sauerstoffverhältnifs zwischen dem Wolframoxyd und den beiden Basen zu untersuchen. Es enthalten 75,33 Proc. Wolframoxyd 10,892 Sauerstoff und 75,66 Wolframoxyd 10,939 Sauerstoff; daher ist das zu ermittelnde Ver-

Aehnlich bei den kohlensauren Salzen, da der Manganspath (spec. Gew. = 2,4 — 2,6) leichter ist als der Eisenspath (spec. Gew. = 2,6 — 2,9). Nach Bergman und nach Hielm ist das Mangan allerdings leichter als Eisen.

Digitized by Google

hältnifs 10,892 : 5,65 = 1,96 : 1 nach der ersten und 10,939 : 5,490 = 1,99 : 1 nach der zweiten Analyse. Enthielte der Wolfram Wolframsäure, so wären die Sauerstoffverhältnisse wie 2,74 : 1 und wie 2,79 : 1. Aus dem Bisherigen folgt, dafs sich der Wolfram von Zinnwald durch die Formel $2\dot{F}e\ddot{W} + 3\dot{M}n\ddot{W}$ ausdrücken läfst, und eine Verbindung dieser Art mufs nach der Rechnung 81,19 Proc. Wolframsäure geben. Es wurden zwei Versuche gemacht, die Quantität dieser Säure zu bestimmen, der erste durch Zersetzung des Minerals mittelst Salzsäure, der andere mittelst Chlorcalciums.

Von 0,9975 Grm. Wolframpulver blieben, nach sehr anhaltendem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und nach dem Abfiltriren des Gelösten, 0,795 Grm. oder 79,69 Proc. zurück. Die aus dem Abfiltrirten auf bekannte Weise nachträglich gewonnene Säure ging leider verloren, so dafs ich sie weder auf Zinnoxyd oder andere elektronegative Gemengtheile prüfen, noch ihr Gewicht bestimmen konnte; dem Anschein nach mochten es ein Paar Centigramme seyn.

Durch Schmelzen mit Chlorcalcium und Zersetzung der wolframsauren Kalkerde erhielt ich aus 2,364 Grm. Wolfram 1,9505 Grm. oder 82,51 Proc. Wolframsäure.

Die Ergebnisse der einzelnen Analysen sind gröfserer Uebersichtlichkeit wegen am Schlusse der Abhandlung in Tabellenform zusammengestellt.

Der Wolfram ist schon oft in chemischer Hinsicht untersucht worden, namentlich von Berzelius, Vauquelin und Richardson; ich glaube mich nicht entschuldigen zu müssen, wenn ich nur die Arbeit des erstgenannten Chemikers berücksichtige, um zu zeigen, dafs die von ihm gewonnenen Resultate meiner Ansicht von der Zusammensetzung des Wolframs nicht nur nicht widersprechen, sondern ganz besonders günstig sind. Berzelius [1]) untersuchte einen Wolfram von Godolphins-

1) Schweigg. XVI.

Digitized by Google

Ball in Cumberland, und zwar zu einer Zeit, wo die Zusammensetzung der Manganoxyde noch nicht so genau bekannt war, als jetzt; er fand bei der ersten Analyse 1,25 Proc. Kieselerde, 18,32 Eisenoxydul und 6,22 (corrigirt =6,43) Manganoxydul; bei der zweiten Analyse 2,10 Proc. Kieselerde, 17,59 Proc. Eisenoxydul und 5,64 (corrigirt =5,83) Proc. Manganoxydul. Das Fehlende wurde für Wolframsäure gerechnet, unter welcher Voraussetzung sich das Sauerstoffverhältnifs zwischen Säure und Basen =2,67 : 1 nach der ersten und =2,84 : 1 nach der zweiten Analyse findet, während das rechte Verhältnifs 3 : 1 seyn müfste. Wird hingegen das Fehlende als Wolframoxyd angesehen, so verhält sich der darin befindliche Sauerstoff zum gesammten Sauerstoff der Basen wie 1,92 : 1 und wie 2,03 : 1, d. h. fast wie 2 : 1. Da aufserdem der Sauerstoff des Manganoxyduls ein Drittel vom Sauerstoff des Eisenoxyduls beträgt, so wäre dieser Wolfram gleich dem von Chanteloupe nach der Formel $\dot{Mn}\ddot{W} + 3\dot{Fe}\ddot{W}$ zusammengesetzt.

Ganz interessant ist eine Vergleichung des Wolframs mit der natürlichen wolframsauren Kalkerde, dem Tungstein. Diefs Mineral ist in viergliedrigen Octaëdern krystallisirt, der Wolfram in zwei- und eingliedrigen Säulen; es ist weifs, der Wolfram schwarz. Die erste Verschiedenheit läfst sich freilich durch Dimorphie erklären, doch mufs die schwarze Farbe einer neutralen Verbindung der Wolframsäure mit Eisenoxydul und Manganoxydul gewifs auffallen, zumal da das künstliche wolframsaure Manganoxydul, nach John, von weifser Farbe ist. Da es aber trüglich ist, die Farbe einer Verbindung aus ihrer Zusammensetzung ableiten zu wollen, so mag auch hierauf kein Gewicht gelegt werden [1]). Wo-

1) Das spec. Gewicht der Wolframsäure ist nach Karsten 7,14, das der Oxydule von Eisen und Mangan auf jeden Fall merklich geringer, und das des Minerales Wolfram 7,19—7,54; es müfste also die Wolframsäure dadurch, dafs sie etwa $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an leich-

Digitized by Google

her aber käme die schwierige Zersetzbarkeit des Wolframiates von Eisen- und Manganoxydul, während doch das Wolframiat von Kalkerde so leicht durch Säuren angegriffen wird? Hier ist eine ähnliche Verschiedenheit in der Constitution beider Körper angedeutet, als zwischen dem schwer zersetzbaren Chromeisenerz (Chromoxyd-Eisenoxydul) und dem leicht zersetzbaren Rothbleierz (chromsauren Bleioxyd). Nicht unwichtig ist ferner, dafs die Analyse des Tungsteins von Berzelius (a. a. O.) das Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis fast genau wie 3 : 1, nämlich wie 2,985 : 1 giebt, da doch derselbe Chemiker dieses Verhältnifs beim Wolfram, wie wir sahen, nur als unvollkommene Approximation erhielt.

So hätten wir denn, wenigstens mit hoher Wahrscheinlichkeit, folgende Resultate gewonnen:

I. Der Wolfram (Scheeleisenerz) besteht aus zwei Verbindungen, von denen die eine gleiche Atome Wolframoxyd und Eisenoxydul, die andere gleiche Atome Wolframoxyd und Manganoxydul enthält.

II. Diese beiden Verbindungen sind in den Wolframen verschiedener Fundorte nach verschiedenen, doch stöchiometrisch bestimmten Verhältnissen mit einander vereinigt.

Schliefslich kann ich meinen Dank gegen die Hrn. H. und G. Rose nicht zurückhalten, von denen der Erste mir sein Laboratorium für einen grofsen Theil der Untersuchung zur Verfügung gestellt, der Andere mich mit dem nöthigen Vorrath an Wolfram versehen hat.

teren Substanzen aufnimmt, specifisch schwerer werden. Dahingegen liegt das spec. Gewicht des Wolframs zwischen dem spec. Gewichte der Wolframsäure und dem des Eisens und Mangans, und wirklich kann man sich ihn als Verbindung von Säure mit Metall vorstellen, nach der Gleichung $\dot{R}\ddot{W} = R + \ddot{W}$.

Digitized by Google

I. Wolfram von Monte Video und Ehrenfriedersdorf.

	Ber. n. d. Formel $\dot{Mn}\ddot{W} + 4\dot{Fe}\ddot{W}$	Monte Video	Ehrenfriedersdorf	Ber. n. d. Formel $\dot{Mn}\dddot{W} + 4\dot{Fe}\dddot{W}$
Eisenoxydul	19,26	19,24	19,16	18,26
Manganoxydul	4,89	4,97	4,74	4,63
Wolfram und Sauerstoff	75,85	75,89	76.10	77,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

II. Wolfram von Chanteloupe.

	Ber. n. d. Formel $\dot{Mn}\ddot{W} + 3\dot{Fe}\ddot{W}$	Gefunden, Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.	Ber. n. d. Formel $\dot{Mn}\dddot{W} + 3\dot{Fe}\dddot{W}$
Eisenoxydul . . .	18,06	17,81	18,33	17,71	17,12
Manganoxydul .	6,11	6,20	5,67	6,29	5,79
Wolfram u. Sauerstoff	75,83	75,99	76,00	76,00	77,09
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III. Wolfram von Zinnwald.

	Ber. n. d. Form. $2\dot{Fe}\ddot{W} + 3\dot{Mn}\ddot{W}$	Gefunden, Anal. 1.	Anal. 2.	Anal. 3.	Anal. 4.	Anal. 5.	Ber. n. d. Form. $2\dot{Fe}\dddot{W} + 3\dot{Mn}\dddot{W}$
Eisenoxydul	9,62	9,55	9,49	9,50	—	24,13	9,12
Manganoxydul	14,64	15,12	14,85	—	14,57		13,89
Wolfram u. Srst.	75,74	75,33	75,66			75,87	76,99
	100,00	100,00	100,00			100,00	100,00

IV. Gewichtsüberschuſs auf 100 Theile Wolfram.

W. v. Chant. Analyse 3.	Wolfram von Zinnwald. Analyse 1 und 6.	Analyse 5 und 7.	Ber. n. d. Formel $\dot{R}\ddot{W}$.
4,5	über 4,4	6,6	5,5

Digitized by Google

X. *Ueber den Zusammenhang der vulkanischen Phänomene in Süd-Amerika, und über die Bildung von Bergketten und Vulkane als Wirkung derselben Kraft, durch welche Continente erhoben werden;*

von Charles Darwin.

(Aus den *Transact. of the geolog. Soc. at London.* Im Auszug.)

Der Zweck dieses Aufsatzes ist eine Beschreibung der Haupterscheinungen der Erdbeben an der Westküste von Südamerika, und besonders desjenigen, welches am 20. Februar 1835 *Concepcion* zerstörte. Diese Erscheinungen zeigen eine innige Verbindung zwischen den vulkanischen und den Hebungskräften, und es wird versucht, Schlüsse in Bezug auf die langsame Bildung der Bergketten zu ziehen.

Bei dem Erdbeben in Chili am 20. Februar 1835 hat eine Hebung der Küste auf eine beträchtliche Ausdehnung stattgefunden; für die Umgebung von *Concepcion* wird bestätigt, was Fitz Roy und Caldcleugh über diese Hebung berichtet haben. Die Insel *Juan Fernandez*, 90 geographische Meilen nordöstlich von *Concepcion*, wurde mehr beunruhigt, als die gegenüberliegende Küste des Festlandes. Ein Vulkan brach noch bei *Bacalao Head* an dem Tage und in der folgenden Nacht an einer Stelle des Meeres aus, deren Tiefe später zu 69 Faden bestimmt wurde.

Diese Thatsache ist merkwürdig, weil auch während des Erdbebens, welches 1751 *Concepcion* zerstörte, diese weit entlegene Insel heftige Schwankungen erlitt. Einer Sage nach soll auch damals das Land gehoben worden seyn, ziemlich in demselben Bereiche, wie bei dem Erd-

Digitized by Google

beben von 1835. Molina giebt an, dafs die wellenförmige Bewegung von Süden her kam, und ungefähr so wird es auch von der zweiten Katastrophe angegeben.

Dafs die Bewegung der Oberfläche wellenförmig war, zeigt der Umstand, dafs in Concepcion die Mauern, welche in der Richtung derselben sich befanden, im Allgemeinen aufrecht stehen blieben, obgleich sehr zerrüttet, während die rechtwinklich dagegen liegenden umgestürzt wurden. Auf der Insel *Chiloe* beugten sich die Bäume, nach dem Zeugnifs von Hrn. Douglas, bis zur Erde nieder.

Die Kordilleren-Kette, welche dieser Insel Chiloe gegenüberliegt, ist bei weitem niedriger, als die Hauptkette; nur wenige ausgezeichnete Gipfel erreichen 7000 Fufs Höhe. Der Vulkan von *Osorno* befand sich zwei Tage vor dem Erdbeben in einer mäfsigen Thätigkeit; der *Minchinmadom* in gleichem Zustande wie seit 30 Jahren; der *Corcovado* war während eines Jahres ganz ruhig gewesen. In dem Augenblicke des Stofses brach aus dem *Osorno* eine dicke Rauchsäule hervor, ein Krater brach an der Südostseite des Berges auf, glühende Steine wurden ausgeschleudert; einige Tage später glühte der neue Krater noch, so wie der alte auf dem abgestumpften Gipfel des Berges. Die Thätigkeit dauerte während des ganzen Jahres fort. Der *Minchinmadom* verhielt sich ähnlich; zwei wirbelnde weifse Rauchsäulen waren während des Morgens gesehen worden, aber bei dem Stofse erhoben sich ihrer viele im grofsen Krater, und Lava ergofs sich aus einem kleineren an der Schneegränze. Dieser kleinere Krater erlosch nach acht Tagen; aber bei Nacht leuchtete er fort. Am 26. März war ein starker Erdstofs, und diese fünf Feuersäulen erschienen von Neuem; 14 Tage später überragten die Spitzen von 15 Kegeln die Wände des grofsen Kraters.

Der *Corcovado* zeigte bei dem Hauptstofse keine besondere Thätigkeit; aber als nach einer Woche Wol-

Digitized by Goog

ken ihn wieder sichtbar machten, war der Schnee um den nordwestlichen Krater geschmolzen. Am *Yantales*, einem hohen Berge südlich vom *Corcovado*, wurden drei chwarze Flecken über der Schneegränze bemerkt von kraterförmigen Ansehen, welche man früherhin nicht beobachtet hatte; da auch sonst die Ausbrüche des *Osorno* und *Corcovado* gleichgeitig sind, so scheint diefs genügend, um zu zeigen, dafs die Wirkungen der grofsen Katastrophe vom 20. Februar auch an diesen südlichsten der amerikanischen Vulkane bemerkt wurden.

Am 11. November waren wieder heftige Ausbrüche des *Osorno* und *Corcovado*, welche Steine zu grofsen Höhen auswarfen und viel Geräusch verursachten; *Talcahuano*, der Hafen von *Concepcion*, nicht viel weniger als 80 Meilen davon entfernt, litt an demselben Tage durch ein heftiges Erdbeben. Hier trat wiederholt dieselbe Verbindung der Erscheinungen wieder auf, wie am 20. Februar. Am 5. December stürzte die Süd Süd-Ostseite des *Osorno* ein; die beiden getrennten Kratere vereinigten sich, wie es schien, zu einem grofsen Feuerstrome, ungeheure Massen von Asche und Rauch wurden in den nächsten 14 Tagen ausgestofsen. Die vulkanische Kette vom Osorno bis zum Yantales, nahe auf 40 Meilen Länge, wurde nicht allein in dem Moment des Hauptstofses am 20. Februar 1835 in Thätigkeit gesetzt, sondern blieb mehre Monate darin.

Am 7. November 1837 wurde *Valvidia* und *San Carlos*, die Hauptstadt von Chiloe, heftig erschüttert, stärker als jemals früher; dieser Stofs war bedeutend zu Talcahuano, und es scheint, dafs die Insel Lemus in dem Chonos-Archipelagus, 50 Meilen südlich von San Carlos, während dieses Erdbebens um 8 Fufs in die Höhe stieg.

Im Jahr 1835 waren das Erdbeben von *Chiloe*, der Ausbruch der benachbarten Vulkanreihe, die Hebung des Landes um Concepcion, der Ausbruch im Meere bei *Juan*

Digitized by Google

Fernandez gleichzeitig, und bildeten eine und dieselbe grofse Erscheinung. Im Jahre 1837 wurde ein grofser Theil derselben Fläche heftig erschüttert, während eine Gegend, 50 Meilen südlich von *San Carlos* und *Chiloe* gehoben wurde, indessen 1835 eine Gegend 80 Meilen nördlich davon eine solche Hebung zeigte. An einem Ende der bewegten Fläche schmolz der Schnee auf dem *Yantales* und die nahen vulkanischen Oeffnungen nahmen von Neuem eine Thätigkeit an, gleichzeitig mit dem Ausbruche unter dem Meere bei *Juan Fernandez*, in 180 geogr. Meilen Entfernung; bald nachher brachen die Vulkane 100 Meilen östlich von dieser Insel auf, und eine grofse Fläche Landes zwischen diesen Punkten wurde gehoben.

Aus der gleichzeitigen vulkanischen Bewegung an so entfernten Punkten folgert der Verfasser, dafs das Festland von Chili auf einem unterirdischen See geschmolzener Masse schwimmend ruhe. Wolle man dieser Ansicht nicht beistimmen, so bleibe nur die Annahme übrig, dafs Kanäle von den verschiedenen Ausbruchspunkten sich in einer grofsen Tiefe verbinden, so dafs von einem Punkte aus sich eine Kraftäufserung in gleicher Stärke nach sehr entlegenen Theilen der Oberfläche fortpflanzen könne. Wenn aber eine Verbindung zwischen zwei Vulkanreihen der Andes stattfinde, wie es sehr wahrscheinlich sey, so müsse dieselbe überaus tief liegen. Die Berechnungen über die Tiefe, in der alle Gebirgsarten bereits geschmolzen sind, zeigen, dafs diefs etwa in 4 bis 5 Meilen Tiefe stattfinde, und dafs die Rinde wirklich nur mit einer dünnen Eisdecke auf einem Teiche verglichen werden könne. Wenn aber mit diesen Erscheinungen gleichzeitig die Küste von Chili und Peru auf Hunderte von Meilen erhoben wurde, so kann das Verbindungsmittel, welches sich unter einem grofsen Theile des Kontinents verbreitet, nicht füglich mit Kanälen verglichen werden. Die Thatsachen deuten auf eine grofse, wiewohl langsame Veränderung der Ober-

Digitized by Google

fläche der inneren flüssigen Masse, auf welcher die feste Erdrinde ruhe; und die Verbindung, in welcher die Hebung des Landes mit den vulkanischen Ausbrüchen stehe, welche sich eben so wie diese nur in einzelnen Katastrophen deutlich zeige, mache es nothwendig, jede Theorie der Vulkane zu verwerfen, welche nicht auch gleichzeitig Rechenschaft von den Erhebungen der Continente gebe.

A. v. Humboldt in der Beschreibung der Vulkane, welche den Mexicanischen Busen einfassen, stellt zum Beweise, dafs ihre erhöhte Thätigkeit grofse Flächenräume umfafst, folgende Erscheinungen zusammen:

1796.	November.	Der Vulkan von *Pasto* beginnt Rauch auszustofsen.
1797.	4. Februar.	Zerstörung von *Riobamba*.
—	27. September.	Ausbruch auf den Westindischen Inseln. Vulkan von *Guadeloupe*.
—	14. December.	Zerstörung von *Cumana*.
1811.	Mai	Anfang des Erdbebens auf der Insel *St. Vincent*, welches bis zum 12. Mai dauert.
—	16. December.	Anfang der Erschütterungen im *Missisippi*- und *Ohio*-Thale, welche bis in's J. 1813 dauern.
—	December.	Erdbeben in *Caracas*.
1812.	26. März.	Zerstörung von *Caracas*, Erdbeben, welche bis in's Jahr 1813 dauern.
—	30. April.	Ausbruch des Vulkans von *St. Vincent*, an demselben Tage unterirdisches Getöse zu *Caracas* und am Flusse *Apure*.

Diesen Zusammenstellungen läfst sich folgende über die Erscheinungen im Jahre 1834 und 1835 zur Seite stellen.

Digitized by Google

1834.	20. Januar.	*Sabiondoy* (1° 15′ N. Br.) bei Pasto, furchtbares Erdbeben, 80 Personen kamen um; die Stadt *Santiago* wurde verschlungen.
—	22. Mai	*St. Marta* (11° 30′ N. Br.). Zwei Drittel der Stadt stürzten in wenigen Tagen ein, 60 gefährliche Stöfse.
—	7. September.	*Jamaica*, heftiges Erdbeben, die Stadt litt grofsen Schaden.
1835.	20. Januar.	*Osorno* (40° 31′ S. Br.). Ausbruch.
—	20. Januar. vor Tages Anbruch.	*Aconcagna* (32° 30′ S. Br.) Ausbruch.
	am Morgen.	*Coseguina* (13° N. Br.), ein schreckbarer Ausbruch, blieb zwei Monate in Thätigkeit.
—	12. Februar.	Erschütterung auf dem Meere, sehr stark in der Nähe der Küste von Guyana.
—	20. Februar.	*Juan Fernandez* (33° 30′ S. Br.). Ausbruch im Meere.
	11½ U. v. M.	*Concepcion* (36° 40′ S. Br.) und alle benachbarte Städte durch ein Erdbeben zerstört; die Küste dauernd gehoben; die Vulkane in der ganzen Länge der Kordillere von Chili machen Ausbrüche, blieben Monate hindurch thätig und viele Erdbeben kamen vor.
—	11. November.	*Concepcion*, heftiges Erdbeben, Osorno und Corcovado in heftiger Thätigkeit.

Digitized by Google

1835. 5. December. *Osorno*, Einsturz mit einem grofsen Ausbruche.

Der Ausbruch des *Coseguina* ist von Caldcleugh beschrieben; am 29. Januar zeigte sich nach 26jähriger Ruhe ein leises Geräusch und eine Rauchsäule; am Morgen des folgenden Tages um $6\frac{1}{2}$ Uhr zeigte sich eine Wolke von ungewöhnlicher Gröfse und Gestalt; ungeheure Massen von Asche und Bimsstein wurden ausgeworfen und der Boden an den nachfolgenden drei Tagen zerrissen [1]). Die Gleichzeitigkeit der drei Ausbrüche am 19. und 20. Januar ist überraschend, der Anfang ist nur 6 Stunden von einander entfernt. Der Aconcagua ist 120 Meilen gegen Nord vom *Osorno* entfernt, aber der *Coseguina* 675 Meilen gegen Nord vom Aconcagua. Bei dieser ungeheuern Entfernung kann man allerdings fragen, in wiefern diese Erscheinungen einen gemeinsamen Ursprung haben, oder ob ihr Zusammentreffen zufällig sey. In Bezug auf den *Aconcagua* und *Osorno* findet keine Schwierigkeit statt, weil in demselben Bezirke, und nur einen Monat später, weiter von einander entfernte Vulkane gleichzeitig aufgeregt wurden; dennoch findet dabei der Unterschied statt, dafs der frühere gleichzeitige Ausbruch des *Aconcagua* und des *Osorno* von keiner allgemeinen Bewegung des unterirdischen Bezirkes begleitet war. Der Fall des *Coseguina* wird dadurch so auffallend, dafs zwei dieser drei Vulkane gewöhnlich ruhen: bei dem Coseguina ist, nach Caldcleugh, eine 26jährige Ruhe vorausgegangen, und der Aconcagua zeigt sich so selten thätig, dafs sogar bezweifelt worden ist, ob irgend ein Theil seiner gigantischen, 23000 Fufs hohen Masse wirklich vulkanischen Ursprungs sey. In einer Gegend, deren Charakter keine Einheit besitzt, wird bei so entlegenen Vulkanen kaum an eine gemeinsame Ursache gedacht werden, aber in Amerika führt die Lage sämmtlicher Vulkanmündungen

1) S. Ann. Bd. XXXVII S. 447 und Bd. XXXXI S. 221.

Digitized by Google

auf einer Spalte, und die Gleichförmigkeit der ebenen Flächen auf der Ostseite als ein Zeichen der gleichförmigen Wirkung vulkanischer Kräfte in diesem Theile der Erde wohl darauf hin. Wenn nun gar die Küstenstrecke auf 500 geogr. Meilen Länge in so neuen Zeiten, dafs sie gegen geognostische Zeitalter zu einem Punkt sich zusammenziehen, gehoben worden ist, so kann man es nicht als unwahrscheinlich betrachten, wenn die Aufregungen, die diese Wirkungen herbeiführten, einmal gleichzeitig gewesen sind.

Daraus ergiebt sich, dafs die unterirdischen Kräfte ihre Wirkungen unter einem grofsen Theile von Süd-Amerika mit erheblichen Unterbrechungen zeigen, wie bei einzelnen Vulkanen; sie ruhen eine Zeit lang und werden dann mit erneuter Stärke in grofsen Districten wirksam.

Die Natur der Erdbeben, welche mit unregelmäfsigen Unterbrechungen die Westküste von Süd-Amerika treffen, führt zu dem Schlusse, dafs sie durch das Eindringen feuerflüssiger Massen in die feste Erdrinde hervorgebracht werden. Heftige Erdbeben, eben so wie heftige Ausbrüche, erneuern sich nur von Zeit zu Zeit, und es scheint daher wohl, dafs beide in gleicher Art die Spannung der unterirdischen Kräfte vermindern. Dieſs ist auch die Ansicht der Einwohner, welche von einem innigen Verhältnifs der unterirdischen Thätigkeit der Vulkane und den Erschütterungen des Bodens überzeugt sind. Bei den Erdbeben, wie dem von Concepcion, folgen viele Stöfse dem ersten Hauptstofse, sie kommen von derselben Gegend her, eben so wie der unterirdische Donner, und haben daher sicherlich dieselbe Ursache, nur eine geringere Stärke. So zählte man an dem ersten Tage nach dem Erdbeben von Lima, 1746, nicht weniger als 200 furchtbare Stöfse. Dagegen bei Erdbeben, welche den ersten Durchbruch eines neuen Vulkans bezeichnen, die Erde bald nachher ruhig wird; nur in der

Digitized

unmittelbaren Nähe wird der Boden erschüttert bei jedem neuen Auswurfe. Diese Erschütterungen sind den nachfolgenden Stöfsen der Erdbeben zu vergleichen. Die Ursache eines ersten vulkanischen Ausbruches ist das Hervorstofsen gasförmiger und feuerflüssiger Massen erst durch die feste Rinde, dann durch einen beinahe offenen Ausweg, daher scheint die Ursache der Erdbeben mit den nachfolgenden Stöfsen in Explosionen ähnlicher Beschaffenheit zu liegen, welche sich keinen Ausweg bahnen, aber nach und nach Theile der aufliegenden Massen von einander reifsen.

Die wellenförmige Bewegung, welche sich horizontal in dem Boden in einer bestimmten Richtung fortpflanzt, kann nicht von einem Punkte in grofser Tiefe ausgehen, sondern nur von dem Zerreifsen der festen Masse in einer geringen Tiefe unter der Oberfläche. Uebereinstimmend mit diesen Bewegungen dehnt sich das Erdbeben in die Länge aus, das von Valparaiso im Jahre 1822 auf eine Länge von 220 geogr. Meilen an der Küste des stillen Meeres, das von Concepcion im Jahre 1835 auf mehr als 250 Meilen Länge; aber niemals in einer grofsen Erstreckung quer gegen die Richtung der Cordillere. In Concepcion, Valparaiso, Lima, Acapulco glauben die Einwohner, dafs die Störungen von dem benachbarten Meere ausgehen, daher die Städte im Innern weniger beschädigt werden, als an der Küste. Die Störungen gehen nicht von einem Punkte aus, sondern von vielen, die in einem Bande liegen, daher auch die linienartige und ungleiche Erstreckung der Erdbeben.

Die Erhebung des Bodens scheint in Süd-Amerika sehr oft mit dem Erdbeben zusammenzufallen, doch ist nicht immer eine solche in einer bemerkenswerthen Gröfse damit verbunden, wie das Erdbeben zu Lima von 1746 beweist. Es möchte scheinen, dafs die Hebung allein alle Wirkungen des Erdbebens von Concepcion erklärt, aber dem Hauptstofse folgten in den nächsten Tagen

Digitized by Google

viele kleinere, welche von derselben Seite herkamen, wie der Hauptstofs: damit wurde der Boden ganz bestimmt nicht gehoben; einige Wochen nachher befand sich der Boden sogar noch etwas niedriger als unmittelbar nach der grofsen Erschütterung. Auch zu Valparaiso im Jahr 1822 geschah die Hebung am Morgen nach dem grofsen Stofse, wiewohl der Boden mit Unterbrechungen noch Tage lang zitterte. Aus diesen Betrachtungen folgert der Verfasser 1) dafs der Hauptstofs durch eine heftige Zerreifsung der festen Erdrinde erzeugt werde, welche oft unter dem benachbarten Meere zu liegen scheine; 2) dafs demselben viele kleinere Brüche folgen, welche sich beinahe bis zur Oberfläche erstrecken, dieselbe aber nur in dem seltenen Falle eines untermeerischen Ausbruches erreichen; 3) dafs die zerrissene Fläche sich ungefähr dem Küstengebirge parallel erstrecke; 4) dafs wenn mit dem Erdbeben eine Hebung des Landes in Masse verbunden ist, eine besondere Ursache dieser Störung noch hinzutreten müsse; und endlich, dafs ein Erdbeben, oder die durch dasselbe angedeutete Wirkung, die unterirdische Spannung in derselben Art wie ein Ausbruch aus einem gewöhnlichen Vulkan vermindere.

Die Axe der meisten Gebirgsketten wird von keilförmigen, lang gestreckten Gesteinsmassen gebildet, welche nach der jetzt allgemeinen Annahme einst flüssig waren, und unter hohem Druck erkaltet sind. Das Eindringen solcher Massen in die feste Erdrinde mufs die unterirdische Spannung eben so vermindert haben, wie ein Lava-Erguſs aus einer Vulkan-Oeffnung. Die Raumveränderungen in den oberen Theilen der Erdrinde müssen von Schwingungen begleitet werden, welche sich nahe an der Oberfläche über die angränzende Gegend verbreiten und welche Richtung diese Raumveränderungen nehmen, mufs nicht eine in derselben Richtung verlängerte Fläche diese Schwingung gefühlt haben. Diese Analogien zeigen wohl, dafs Erdbeben, wie das von

Conception 1835, durch die Zerreifsung grofser Massen der festen Erdrinde und durch Eindringen geschmolzener Massen in die Spalten hervorgebracht wurden.

Der Schlufs, zu welchem der Verfasser weiter gelangt, dafs die Erhebung von Bergketten nur eine untergeordnete und abhängige Erscheinung der Hebung des Continents sey, ist weniger begründet, und führt in ein Gebiet, welches nicht aus einem einseitigen Standpunkte und von wenigen Thatsachen ausgehend betrachtet werden darf.

XI. *Hebung an der Westküste Frankreichs* [1]).

Der Phare von la Rochelle enthält merkwürdige Beobachtungen über die Zunahme des Landes an der französischen Küste des Oceans, durch welche der Grund und Boden auf eine bedeutende Weise vermehrt wird. In Bourgneuf befinden sich jetzt die Trümmer eines englischen Schiffes von 64 Kanonen (welches 1752 auf einer Austerbank zu Grunde gegangen war) mitten in einem grofsen bebauten Felde, dessen Fläche 15 Fufs über der Meeresfläche erhaben ist. In dieser einzigen Gemeinde Bourgneuf sind seit 25 Jahren über 500 Hektaren anbaufähiges Land gewonnen worden. Die Insel Bouin, die sonst von Bourgneuf durch eine Rhede von 7500 Fufs Breite getrennt war, liegt jetzt ganz in der Nähe, und wenn nicht der kleine Flufs Faleron hier mündete, würde dieser schmale Kanal bald ausgefüllt und die Insel Bouin mit dem Festlande verbunden seyn. Port Bahaud, wo die holländische Schiffe ihre Salzladungen einnahmen, liegt jetzt 9000 Fufs von dem Meere. Der Hafen St. Gilles füllt sich von Tage zu Tage mehr

1) Entnommen aus der Haude- und Spener'schen Zeitung.

Digitized by Google

aus. Die Insel Olonne ist nur noch von Wiesen und Morästen umgeben. Alle diese Aenderungen haben in weniger als einem Jahrhundert an den Küsten des Departements der Vendée und der Unter-Loire stattgehabt. Im ersten Augenblick sollte man versucht seyn, dieselben einem Zurücktreten des Wassers des Meeres zuzuschreiben; aber die Bemerkung, dafs die Höhe des Wassers des Oceans in dem Hafen von Brest seit einem Jahrhundert unverändert geblieben ist, widerspricht dieser Vermuthung. Es bleibt also nur die von Land-Anschwemmungen des Meeres übrig, aus mehr oder weniger sandigen Gründen, aus Dünen, und, jedoch seltener, aus Kieselgeschieben. Aber eine so bedeutende Erhöhung des Bodens, wie die, wodurch z. B. eine Austernbank zu einem bebauten Felde geworden ist, kann in 89 Jahren nicht durch diese Ursache allein herbeigeführt worden seyn. Man mufs also seine Zuflucht zu der Hypothese einer aufsteigenden Erhebung der Meeresküste nehmen, einer Hypothese, die auch durch Beobachtungen bei Marennes bestätigt wird, wo von einer Bank Kalkfelsen angegeben wird, dafs sie sich immer mehr hebe, und durch Beobachtungen an einer Saline bei Oleron, deren Theile man alle 25 Jahre wegen der Erhebung des einen äufsersten Theils derselben von Neuem in das Niveau legen mufs; endlich durch Beobachtungen an einer Mühle in der Nähe, bei der ein Theil des Giebels, welcher sich gleichfalls erhebt, zerreifst, und von Zeit zu Zeit Ausbesserungen erfordert, damit nicht der Umsturz des ganzen Gebäudes herbeigeführt werde.

XII. *Meteorsteinfall bei Grüneberg in Schlesien* [1]).

Am 22. März d. J. Nachmittags 3½ Uhr vernahmen Einwohner von Heinrichau, die unweit des sogenannten Scho-

1) Aus der Breslauer Zeitung.

Digitized by Google

benhauses, hinter dem Meil-Eichen-Kruge mit Reifsi
binden beschäftigt waren, drei starke Donnerschläge glei
Kanonenschüssen, ungeachtet, aufser einer kleinen Woll
im Scheitelpunkt, der Himmel vollkommen heiter wa
Unmittelbar darauf erhob sich ein starkes Sausen in d
Luft, das von Abend herzukommen schien, je mehr
sich näherte, immer stärker wurde, und zuletzt in eine
Klang, gleich dem einer Orgel, hoch und niedrig sic
veränderte, was ungefähr fünf Minuten anhalten mocht
Der Klang, je mehr er sich der Erde näherte, nahm wie
der den Ton des Sausens an, und hierauf hörten jen
Arbeiter einen schweren Körper, wie wenn man einen
Stein auf die Erde wirft, niederfallen. Sie gingen de
Richtung nach, wo sie glaubten dafs der Ton herkäme
und einer derselben bemerkte in einer Entfernung von
100 bis 150 Schritt die Erde in dieser Richtung aufge-
lockert, und grub mit einem Stücke Holz nach, weil er
fürchtete, der Stein, den er aus der Luft an dieser Stelle
heruntergefallen glaubte, könne heifs seyn, weshalb er
Anstand nahm, den Stein, der sich durch das Einstofsen
des Holzes in das Loch fühlen liefs, sogleich anzugrei-
fen. Endlich brachte er ihn in Gemeinschaft eines anderen
aus der Erde, in welche er ungefähr einen halben Fufs
tief eingeschlagen war, wie diefs die frisch aufgeworfene
Erde erkennen liefs. Der Stein war aber ganz kalt. Er
wurde später dem K. Kreislandrath, Prinzen Friedrich
von Schönaich-Carolath, behändigt, und ist von
demselben der K. Regierung nebst Bericht übersandt
worden. Der Fundort ist ein Kiefergehege auf Seiffers-
holzer Terrain. — Die Explosion ist auch in Sagan, Zül-
lichau, Neusalz und vielen Dörfern des Grüneberger Krei-
ses gehört worden. — Der aufgefundene Stein ist das
Bruchstück eines gröfseren, der in der Luft zerplatzte,
er wiegt 2 Pfund 9 Loth, und hat ungefähr die Form
einer vierseitigen Pyramide; drei seiner Seiten stellen
Bruchflächen dar, die vierte und die Basis sind mit je-
ner eigenthümlichen schwarzen dünnen Schale bekleidet,
die den Aërolithen eigenthümlich ist. Eine vorläufige
chemische Untersuchung, von Hrn. Apotheker Weimann
in Grüneberg unternommen, läfst wenigstens an der Na-
tur des aufgegrabenen Steins keinen Zweifel übrig.

841. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LII.

I. *Ueber die Wirklichkeit des Uebergangswiderstands bei hydro-elektrischen Ketten;* *von J. C. Poggendorff.*

(Weitere Ausführung zweier, am 18. Jan. und 15. März d. J. in der Academie gehaltenen Vorlesungen.)

Unter den verschiedenen Elementen, welche bisher als Bedingnisse für die Stärke galvanischer Ströme aufgestellt worden sind, hat keins im Allgemeinen weniger Beachtung gefunden, als der Uebergangswiderstand. Die meisten Physiker scheinen ihn nicht einmal zu kennen, und von denen, welchen er dem Namen nach bekannt ist, wird er zum grofsen Theil entweder bezweifelt oder geradezu für eine Hypothese erklärt. Nur wenige sehen ihn als eine Thatsache an.

Zu letzteren gehört Hr. De la Rive, dem auch wohl das Verdienst gebührt, zuerst von einer Schwierigkeit des Uebergangs der Elektricität aus Metallen in Flüssigkeiten gesprochen zu haben [1]). Man mufs indefs gestehen, dafs der berühmte Genfer Physiker hiebei mehr voraussetzte als bewies. Denn die Erscheinungen, welche ihn zur Annahme einer solchen Schwierigkeit bewogen, sind zusammengesetzter Natur, mindestens eben so sehr das Resultat einer Ladung oder Polarisation der Metalle, als die Wirkung der von ihm bezeichneten Ursache. Um mit Fug von einer Uebergangsschwierigkeit sprechen zu können, hätte demnach gezeigt werden müssen, was aus dieser und was aus der Polarisation entspringe. Das ist aber in seinen Untersuchungen, die nur eine

1) *Ann. de chim. et de phys.* (1825) *T. XXVIII p.* 190, und (1828) *T. XXXVII p.* 225; auch Annal. Bd. XV S. 122.

Digitized by Google

Verallgemeinerung der zur selben Zeit von Marianini [1]), und, lange vor beiden, von Ritter [2]) gemachten Beobachtungen sind, nicht geschehen. Es ist nicht einmal eine Unterscheidung beider Ursachen gemacht. Es war mithin auch kein Grund vorhanden, jene Schwächungen des Stroms blofs von einer Uebergangsschwierigkeit herzuleiten; mit eben dem Rechte hätten sie alleinig einer Polarisation zugeschrieben werden können, wie noch jetzt von der Mehrzahl der Physiker geschieht. Ueberdiefs hat De la Rive neuerdings Versuche anderer Art bekannt gemacht, die, wären sie richtig, das Daseyn der von ihm vorausgesetzten Uebergangsschwierigkeit in hohem Grade zweifelhaft machen würden.

Erst Fechner verdankt man eine thatsächliche Nachweisung des Uebergangswiderstands. In seinem eben so

1) *Saggio di Esperienze elettrometriche* (*Venezia* 1825) *p.* 47; Ann. Bd. IX S. 165.

2) Ritter, obgleich wohl bekannt mit der sogenannten Polarisation der Metalle, die er ja entdeckt hat, spricht doch andererseits sehr bestimmt von der *Schwächung des Leitungsvermögens*, die mit vermehrter Anzahl der Abwechslungen zwischen starren und flüssigen Leitern eintrete, und schon er parallelisirt diese Erscheinungen, wie später Marianini und De la Rive, mit der Schwächung des Lichts bei wiederholter Reflexion. Es kann diefs durch den Aufsatz im *Journ. de physique* (1803) *T. LVII p.* 349, selbst dem Auslande nicht unbekannt geblieben seyn. Wenn also die blofse Annahme eines Uebergangswiderstands einen Anspruch auf die Begründung desselben gewähren könnte, so hätte Ritter wohl den ältesten. Ich glaube diefs, im Verein mit dem Obigen, bemerken zu müssen, um Hrn. De la Rive, der erst ganz neuerlich die Entdeckung des Uebergangswiderstands für sich reclamirt hat (*Bibl. univers. T. XXX p.* 210, *Ann. de chim. et de phys. T. LXXV p.* 442) zu überführen, dafs man in der That keine Ungerechtigkeit begeht, wenn man dieselbe Fechner zuschreibt. Es liegt übrigens ein seltsamer Widerspruch darin, dafs Hr. De la Rive, gestützt auf Beobachtungen, die keinen Beweis für das Daseyn des Uebergangswiderstands liefern, sich als Entdecker dieses Phänomens betrachtet, und doch zugleich, wie man weiterhin sehen wird, dem einzigen Versuch, der dasselbe entscheidend darzuthun vermag, allen Erfolg abspricht.

Digitized by Google

gründlichen, als inhaltsreichen Werke: *Maafsbestimmungen über die galvanische Kette* (Leipzig 1832), hat er zuerst die Wirkungen dieses Widerstands bestimmt von denen einer Polarisation oder einer Aenderung der elektromotorischen Kraft unterschieden, und die Antheile beider an der Schwächung, die ein galvanischer Strom durch Einschaltung von Zwischenplatten erfährt, messend festzustellen gesucht. Er hat ferner gezeigt, dafs sich der Uebergangswiderstand, schon ohne Zwischenplatten und sogleich nach der Schliefsung, in der Kette nachweisen läfst, indem der Gesammtwiderstand derselben immer gröfser ist als zusammen die Leitungswiderstände des Metalls und der Flüssigkeit. Endlich hat er dargethan, dafs der Uebergangswiderstand im umgekehrten Verhältnifs zur Gröfse der in die Flüssigkeit getauchten Metallfläche steht, verschieden ist nach der Natur der Metalle und Flüssigkeiten (wenigstens einige Zeit nach dem Schlufs der Kette), und wächst mit Abnahme der Stromstärke [1]). Fechner mufs daher als der wahre Entdekker des Uebergangswiderstands angesehen werden.

Wie zahlreich und, im Verhältnifs zur Schwierigkeit des Gegenstandes, übereinstimmend die Messungen dieses Physikers auch sind, so haben doch die daraus abgeleiteten Schlüsse wenig Glauben gefunden, hauptsächlich wohl deshalb, weil der genannte Widerstand nicht experimentell von der Ladung geschieden, sondern aus zusammengesetzten Erscheinungen mit Hülfe der Ohm'schen Formel durch Rechnung nachgewiesen wurde. Allen, welche diese Formel nicht kannten oder verstanden, mufste schon deshalb eine solche indirecte Art der Beweisführung nicht recht einleuchtend erscheinen; allein auch die Kundigen dieser Theorie hielten sich nicht für

1) Letzteres sagt F. zwar nicht ausdrücklich; es scheint mir aber die natürlichste Auslegung des von ihm ausgesprochenen Satzes: dafs der Uebergangswiderstand im Verfolg der Wirkungsabnahme der Kette immer mehr zunehme.

Digitized

überzeugt, und Ohm selbst war der Erste, welcher sich gegen den Uebergangswiderstand aussprach. Er hat darüber im J. 1832 eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht [1]).

Wenn man sich die Mühe nicht verdrieſsen läſst, diese etwas gedehnte Abhandlung aufmerksam durchzulesen, so findet man zunächst, daſs sie, obwohl den Uebergangswiderstand überhaupt bestreitend, doch gegen das bloſse Daseyn desselben nichts Thatsächliches beibringt, sondern nur die Veränderlichkeit desselben, die Abhängigkeit von der Stromstärke, zu widerlegen sucht. Allein auch hier möchten die erlangten Resultate, so weit sie sich, bei mangelnder Angabe des Details der Messungen, aus dem befolgten Verfahren beurtheilen lassen, nicht die Beweiskraft haben, die ihnen beigelegt wird.

Ohm sucht Alles auf die Ladung oder Polarisation zurückzuführen. Es zunächst als eine von ihm beobachtete Thatsache hinstellend, daſs der Endbetrag der Polarisation proportional sey der Intensität des Stroms innerhalb der Flüssigkeitsschicht, macht er darauf aufmerksam, daſs wenn man diesen Polarisationswerth gleich wi setzt und unter w den Uebergangswiderstand versteht, der von Fechner abgeänderte Ausdruck für die Stromstärke i auf die ursprüngliche Form zurückkommt, da es einerlei sey, ob man von der elektromotorischen Kraft a im Zähler den Factor wi abziehe oder dem Leitungswiderstand v im Nenner die Gröſse w hinzufüge, d. h. ob man schreibe:

$$i = \frac{a}{v+w}, \text{ wie Fechner, oder } i = \frac{a-wi}{v}.$$

Hienach würde also die Formel nicht darüber entscheiden können, ob die Schwächung, welche der Strom entweder mit der Zeit von selbst oder bei Durchlaufung

1) Schweigger's Journ. Bd. LXIII S. 385, Bd. LXIV S. 20, 133 und 257.

Digitized by Google

einer Reihe abwechselnd starrer und flüssiger Leiter erfährt, von einer Polarisation der Platten oder von einem Uebergangswiderstand der bezeichneten Art herrührt.

Gewifs ist diese Bemerkung so weit richtig, und wenn wirklich die Polarisation immer $= wi$ wäre, würde man nie durch Anwendung der Ohm'schen Formel auf die Erscheinungen der galvanischen Kette beurtheilen können, welche der beiden Ansichten die richtige sey.

Allein die Erscheinungen erweisen sich anders. Wenn, wie Fechner auf die Bemerkungen Ohm's erwidert hat [1]), in eine galvanische Kette während sie in ihrer gewöhnlichen Wirkungsabnahme begriffen ist, von Zeit zu Zeit ein und derselbe Widerstand, z. B. ein Metalldraht von constanter Länge, eingeschaltet wird, so fällt die dadurch erfolgende Schwächung desto geringer aus, je später die Einschaltung geschah; und dieſs beweist, mag die elektromotorische Kraft constant bleiben oder nicht, dafs der in der Kette vorhandene Widerstand sich mit der Zeit verändert, fortwährend wächst in dem Maafse als die Intensität des Stromes abnimmt [2]).

Trotz dieser treffenden Rechtfertigung und aller früheren Messungen hat dennoch der Fechner'sche Ueber-

1) Schweigger's Journ. (1833) Bd. LXVII S. 127.

2) Bei der mit der Zeit von selbst eintretenden Abnahme der Stromstärke einer galvanischen Kette können im Allgemeinen drei Ursachen obwalten: 1) Abnahme der elektromotorischen Kraft, ohne Aenderung des Gesammtwiderstandes; 2) Zunahme des Gesammtwiderstandes, in Folge der Entstehung oder Zunahme des Uebergangswiderstands, ohne Aenderung der elektromotorischen Kraft; 3) Gleichzeitige Abnahme der elektromotorischen Kraft und Zunahme des Uebergangswiderstands, oder, allgemeiner gesprochen, gleichzeitige Aenderung beider Elemente. Ist nun A die ursprüngliche elektromotorische Kraft, a die spätere, durch die Polarisation geschwächte, ferner r der ursprüngliche Gesammtwiderstand, R der spätere, durch den Uebergangswiderstand vergröfserte, und l ein constanter, von Zeit zu Zeit in die Kette eingeschalteter Widerstand; bezeichnen überdiefs I_0, I_1, I_2, I_3 respective die ursprüngliche und die spätere Stromstärke

gangswiderstand, selbst in Deutschland, keine allgemeine Anerkennung gefunden, und höchstens ist eingeräumt worden, dafs in späteren Wirkungsperioden der Kette ein solcher Widerstand als secundäres Resultat, als Folge von Ablagerungen mehr oder minder dicker Schichten von schlechtleitenden Stoffen auf die Platten, hervorgehen könne.

Ganz kürzlich hat der Uebergangswiderstand einen neuen Gegner gefunden, und dessen Einwürfe verdienen um so mehr Beachtung, als er zu der sehr geringen Zahl von ausländischen Physikern gehört, die Kenntnifs sowohl von der Ohm'schen Theorie als von dem Fech-

für die drei genannten Fälle, ohne Einschaltung von l, und gleichergestalt i_0, i_1, i_2, i_3 dasselbe, nach der Einschaltung dieses Widerstandes, so hat man folgende Ausdrücke für diese Intensitäten und deren Verhältnisse:

Ohne l.	Mit l.	Verhältnifs beider.
Ursprüngliche Stromstärke:		
$I_0 = \frac{A}{r}$	$i_0 = \frac{A}{r+l}$	$\frac{i_0}{I_0} = \frac{r}{r+l}$
Geschwächte, im ersten Fall:		
$I_1 = \frac{a}{r}$	$i_1 = \frac{a}{r+l}$	$\frac{i_1}{I_1} = \frac{r}{r+l}$
Geschwächte, im zweiten Fall:		
$I_2 = \frac{A}{R}$	$i_2 = \frac{A}{R+l}$	$\frac{i_2}{I_2} = \frac{R}{R+l}$
Geschwächte, im dritten Fall:		
$I_3 = \frac{a}{R}$	$i_3 = \frac{a}{R+l}$	$\frac{i_3}{I_3} = \frac{R}{R+l}$,

woraus zu ersehen, dafs, wie oben angeführt:

$$\frac{i_3}{I_3} = \frac{i_2}{I_2} > \frac{i_1}{I_1} = \frac{i_0}{I_0}.$$

Es ist hiebei vorausgesetzt, dafs die elektromotorische Kraft, welchen Werth sie auch habe, durch die Einschaltung des Widerstandes l nicht verändert werde; dazu ist erforderlich, dafs derselbe nicht zu grofs sey.

Auf gleiche Art würde sich übrigens erweisen lassen, dafs die Einschaltung von Zwischenplatten den Widerstand in der Kette vergröfsert.

Digitized by Google

ner'schen Werke besitzen. Es ist der durch mehre Arbeiten vortheilhaft bekannte Professor Vorsselman de Heer in Deventer.

In einer klar und lichtvoll geschriebenen Abhandlung, betitelt: *Recherches sur quelques points de l'électricité voltaïque*, die Derselbe vor Kurzem in dem *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande* (1839, *Livr. V* und 1840, *Livr. II*) veröffentlicht hat, findet sich am Schlufs auch ein Paragraph, der vom Uebergangswiderstande handelt und denselben zu bestreiten sucht.

Dieser Paragraph mufste für mich ein besonderes Interesse haben, da ich bekanntlich in einem früheren Aufsatz das anomale Verhalten der Zink-Eisen-Kette durch die Kleinheit ihres Uebergangswiderstandes erklärte und dabei gelegentlich auch eines eigends von mir, zum Beweise der Wirklichkeit des Uebergangswiderstands angestellten Versuches erwähnte [1]). Ich habe daher diesen Paragraphen mit gespannter Aufmerksamkeit gelesen, mufs aber schon vorweg bekennen, an Thatsachen nichts darin gefunden zu haben, was meine Ansicht hätte ändern können.

Die von Hrn. V. selbst angestellten Versuche zeigen nur, dafs die Abnahme des Stroms einer mit Zwischenplatten versehenen Volta'schen Kette von einer Polarisation dieser Platten begleitet und bedingt wird, — was man übrigens längst gewufst hat, — aber sie beweisen nicht, dafs diese Polarisation die *alleinige* Ursache der Abnahme sey, und dafs nicht schon *vor* dieser Abnahme ein vom Leitungswiderstand verschiedenes Hemmnifs in der Kette befindlich sey.

Defsungeachtet hält Hr. V. sich berechtigt, den Uebergangswiderstand für eine Hypothese erklären zu dürfen. Er meint mit blofser Annahme der Polarisation überall ausreichen zu können, und macht, wahrschein-

1) Annalen, Bd. L S. 256.

Digitized by Google

lich ohne die vorhin erwähnte Abhandlung Ohm's zu kennen, rücksichtlich der Fechner'schen Abänderung der Intensitätsformel, ganz dieselbe Auslegung wie der verdienstvolle Urheber der Theorie des Voltaismus.

Den letzten und hauptsächlichsten Einwurf gegen den Uebergangswiderstand entnimmt Hr. V. jedoch von einem Versuche De la Rive's, den er die *mächtigste Waffe zur Bekämpfung seiner eigenen* (d. h. De la Rive's) *Hypothese nennt.*

Dieser Versuch ist beschrieben in einer Abhandlung *über die Eigenschaften der magneto-elektrischen Ströme*, welche Hr. De la Rive im J. 1837 veröffentlicht hat, und hauptsächlich zeigen soll, dafs die Magneto-Elektricität eine Elektricität *sui generis* sey, verschieden von den Elektricitäten anderen Ursprungs, etwa so wie rothes Licht von gelbem oder blauem [1]).

Der Versuch besteht darin, dafs man den Strom einer Saxton'schen Maschine, der bekanntlich, wenn man keine besonderen Vorkehrungen trifft, mit jedem halben Umlauf des Ankers seine Richtung umkehrt, durch eine Flüssigkeit leitet, in diese Flüssigkeit abwechselnd eine Zwischenplatte einschiebt oder nicht (ohne sonst etwas an der Kette zu ändern), und nun beobachtet, ob der Strom durch Einschaltung dieser Platte in seiner Intensität geändert worden sey. Letzteres geschieht durch Beobachtung der Temperatur an irgend einer Stelle der Verbindungsleiter, da wegen der fortdauernd abwechselnden Richtung des Stroms die Anwendung der Magnetnadel nicht zulässig ist.

Begreiflich kann nun bei einem solchen Strom keine namhafte Polarisation zu Stande kommen. Denn jeder Stromtheil hat entgegengesetzte Richtung wie der unmittelbar vorhergehende, und er mufs also die von diesem bewirkte Polarisation vollständig zerstören [2]). Selbst

1) Annalen, Bd. XXXXV S 163 und 407.

2) Wie man auch findet, wenn man unmittelbar darauf die Platten

Digitized by Google

wenn eine ungerade Anzahl solcher Stromtheile von abwechselnd entgegengesetzter Richtung angewandt würde, — was bei dem Versuch leicht möglich wäre, — könnte doch dadurch nur eine sehr unbedeutende Polarisation erzeugt werden, da jeder Stromtheil eine äufserst kurze Dauer hat.

Bei De la Rive's Versuch kehrte der Strom seine Richtung 27 Mal in einer *Secunde* um. Setzte er also jeden Versuch nur eine Viertelminute fort, so betrug die Dauer *Eines* Stromtheils nur etwa $\frac{1}{4000}$ von dieser Zeit. Die polarisirende Wirkung des Stroms könnte also nur $\frac{1}{4000}$ von der anderweitigen Wirkung desselben betragen, — und sie mufs jedenfalls noch unbedeutender seyn, als man weifs, dafs erstere eine gewisse Zeit zu ihrer Entwicklung bedarf, und sie hier in der auferordentlich kurzen Zeit von $\frac{1}{27}$ Secunde zu Stande kommen soll.

Dagegen kann die Wirkung eines *passiven* Widerstands — so weit wir einzusehen vermögen — durch einen solchen raschen Wechsel der Stromesrichtung nicht abgeändert werden. — Für ihn ist es offenbar gleichgültig, ob der Strom von der Rechten zur Linken, oder von der Linken zur Rechten läuft, und daher mufs der beschriebene Versuch darüber entscheiden können, ob ein Widerstand der Art existire oder nicht.

Zeigt sich nach Einschaltung der Zwischenplatte — vorausgesetzt, dafs sonst nichts an der Kette geändert werde — eine *Verringerung der Stromstärke*, so ist diefs ein Beweis vom *Daseyn des Uebergangswiderstands;* — bleibt dagegen die Stromstärke ungeändert, so hat man darin ein sicheres Zeichen, entweder, *dafs der Uebergangswiderstand gar nicht existirt*, oder wenigstens, *dafs er ohne gleichzeitige Polarisation nicht existiren kann.*

Hrn. De la Rive's Resultate sprechen für die letz-

an einem Galvanometer prüft. Sie zeigen keine Differenz, wenn sie vorher homogen waren.

Digitized by Google

tere Alternative, wiewohl er selbst nicht diesen Schluſs aus seinen Versuchen zieht, sondern die Erscheinung auf Rechnung der vermeintlichen Eigenthümlichkeit der Magneto-Elektricität setzt. — *In der That*, sagt er, *die Erfahrung beweist, daſs die magneto-elektrischen Ströme* (worunter er stets die hin- und hergehenden versteht) — *durchaus keinen Verlust in diesem Fall* (d. h. durch Einschaltung von Zwischenplatten) *erleiden.*

Dieſs ist der Satz, auf welchen Hr. V. seinen Haupteinwurf gegen den Uebergangswiderstand begründet hat, und wohl mag er, bei dem groſsen Ansehen, welches Hr. De la Rive als Physiker besitzt, zu entschuldigen seyn, daſs er demselben, ohne alle Prüfung, eine so entscheidende Stimme in dieser Angelegenheit beimiſst.

Was den Verfasser der vorliegenden Notiz betrifft, so hatte er schon seit langer Zeit specielle Gründe, an der Angabe De la Rive's groſse Zweifel zu hegen. So hatte er schon im J. 1838, vor dem Erscheinen der Abhandlung, in welcher Lenz die vermeintliche Eigenthümlichkeit der Magneto-Elektricität so gründlich widerlegt [1]), bei Prüfung einer anderen Behauptung des berühmten Genfer Physikers, der Behauptung nämlich von einer undulatorischen Fortpflanzung der Elektricität in 20 Fuſs langen Wellen und deren Interferenz, auch nicht das Mindeste bestätigt finden können, sondern alles im vollen Einklang mit dem Ohm'schen Fundamentalgesetz angetroffen [2]). Er hatte ferner bei dieser Gelegenheit

1) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 385.

2) Annalen, Bd. XXXXVIII S. 423. — Der Versuch, auf welchen Hr. De la Rive die erwähnte Behauptung stützt, ist kurz der, daſs er dem hin- und herlaufenden Strome der Saxton'schen Maschine zwei Wege darbietet, die sich in einem Punkte der Kette wieder vereinigen. In dem Hauptwege befindet sich die Feder eines Breguet'schen Metallthermometers; der eine der Seitenwege enthält, mittelst Platinflächen, verdünnte Säure; der andere ist ganz metallen. Anfangs wird, ohne den letzteren Seitenweg, für eine bestimmte Dauer

Digitized by Google

gesehen, dafs die eigenthümliche Wirkung der hin- und hergehenden magneto-elektrischen Ströme auf die Magnetnadel von demselben Physiker ganz verkannt worden

und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine das Steigen des Thermometers, d. h. die Intensität des Stromes, beobachtet, dann jener Seitenweg hinzugefügt, und für verschiedene Längen desselben die Beobachtung wiederholt. So fand er, mit Silberdraht als zweitem Seitenweg, dafs 17 Zoll desselben die Intensität des Haupstromes *nicht änderten*, dafs bei Verlängerung des Drahts eine Abnahme dieser Intensität erfolgte, bei 12 Fufs ein *Minimum* eintrat, bei fernerer Verlängerung eine Zunahme stattfand, die endlich bei einer Länge von 37 Fufs wieder auf die ursprüngliche Intensität zurückführte. (Annal. Bd. XXXXV S. 434.)

Ich habe diesen, von der Licht-Interferenz an die Hand gegebenen Versuch mit aller Sorgfalt und mit mancher Abänderung vielfach wiederholt, ganz in der beschriebenen Weise, nur mit Anwendung eines Lufthermometers, das der Strom mittelst eines Platindrahts durchlief, habe aber ganz entgegengesetzte Resultate erhalten.

Immer habe ich gefunden: 1) dafs die Hinzufügung eines metallenen Seitenweges von geringer Länge die Intensität des Hauptstroms *erhöht*, und 2) dafs, mit der Verlängerung dieses Weges, dieselbe Intensität, *ohne ein Minimum zu zeigen,* fortwährend abnimmt gegen einen asymptotischen Werth, der kein anderer ist als der, welchen man ganz ohne diesen Seitenweg bekommt; Resultate, die beide ganz der Ohm'schen Theorie gemäfs sind.

So betrug, um nur ein Beispiel zu geben, als blofs der die Flüssigkeit enthaltende Weg vorhanden war, das Steigen des Thermometers 64°. Als nun ein neusilberner Seitendraht hinzugefügt wurde, stieg es bei 6 Zoll Länge auf 77°, bei 10″ auf 75°, bei 20″, auf 73°, bei 30″ auf 72°, bei 40″ auf 71°, bei 50″ auf 70°, bei 60″ auf 68°, bei 80″ auf 67°, bei 100″ auf 66°, bei 160″ auf 65°,5, bei 180″ auf 65°,5, bei 240 Zoll auf 65°.

Eben so wenig ich in diesen Resultaten mit Hrn. De la Rive übereinstimme, eben so wenig kann ich ihm in der Ansicht beipflichten, dafs man das von ihm gefundene Resultat nur deshalb nicht mit den Volta'schen Strömen erhalte, weil deren Quelle eine so mächtige sey, dafs die Hinzufügung eines zweiten Leiters, statt die Vertheilung einer und derselben Elektricitätsmenge zwischen diesem und dem ersten Leiter zu bewirken, vielmehr den Ausfluſs einer beträchtlicheren Menge dieses Agens veranlasse, daher denn die Resultate nicht mehr vergleichbar seyen (Annal. Bd. XXXXV S. 437). Das Naturwidrige dieser Ansicht bedarf, nachdem die Unrichtigkeit der

Digitized by Google

war [1]). Und endlich hatte er kurz nachher durch ein Verfahren, verschieden von dem des Hrn. De la Rive, auch bei diesen oscillatorischen Strömen eine so unverkennbare Anzeige vom Daseyn des Uebergangswiderstands erhalten, dafs für ihn kein Zweifel in dieser Hinsicht übrig blieb.

Der Versuch, dessen anmerkungsweise schon in den Annalen, Bd. L S. 261, erwähnt wurde, besteht darin, dafs man in die ursprünglich ganz metallische magnetoelektrische Kette, mittelst eines und desselben Plattenpaars, folgweise eine, zwei, drei, vier u. s. w. gleich lange Strecken einer Flüssigkeit einschaltet und den dadurch erzeugten Widerstand mifst, d. h. die Längen mifst, um die man den Verbindungsdraht verkürzen mufs, um, für eine bestimmte Dauer des Stroms immer die nämliche Angabe von einem in der Kette befindlichen und durch einen eingeschlossenen Platindraht den Strom leitenden Lufthermometer zu erhalten. Es ergab sich dabei, dafs die Widerstände der zweiten, dritten, vierten u. s. w. gleichlangen Flüssigkeitssäule unter sich gleich waren, dagegen aber 4 bis 5 Mal geringer als der Widerstand der ersten, doch eben so langen Säule, — zum deutlichen Beweise, dafs mit der Einschaltung des Widerstandes dieser ersten Säule, also mit Benetzung der Platten, noch ein anderer Widerstand eingeführt wurde.

Alle diese Erfahrungen zusammen machten es mir chon längst wünschenswerth, die Probe über den Ueber-

ihnen zum Grunde liegenden Resultate dargethan ist, wohl kaum eines Erweises; will man aber noch einen neuen, so liegt er in der von mir beobachteten Thatsache (S. Ann. Bd. XXXXV S. 402), dafs man den Strom von einer, zwei, drei Volta'schen Ketten aus Zink und Kupfer mit gröfster Leichtigkeit durch den der Saxton'schen Maschine umkehren kann. Wenn also die Volta'sche Kette eine unerschöpfliche Elektricitätsquelle ist, so ist es die Saxton'sche Maschine nicht minder.

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 357.

Digitized by Google

gangswiderstand genau in der von Hrn. R. gewählten Form zu unternehmen; aber anderweitige Beschäftigungen und auch der Mangel an den geeigneten Apparaten liefsen den Vorsatz nicht zur Ausführung kommen, bis mir endlich vor wenig Wochen die Abhandlung des Hrn. V. eine neue Anregung gab.

Die Untersuchung wurde in der Hauptsache ganz so angestellt, wie es von De la Rive geschehen, doch mit einigen Abänderungen, welche nöthig schienen, um sichere und zugleich numerische Resultate zu erzielen.

Der angewandte Apparat bestand wesentlich aus fünf Theilen. Diese sind:

1) Eine *Saxton'sche Maschine* zur Hervorbringung eines magneto-elektrischen Stroms von abwechselnd entgegengesetzter Richtung. Die Einrichtung derselben ist ganz die früher in den Annalen (Bd. XXXIX S. 401) beschriebene; nur war noch eine kleine Vorrichtung angeschraubt zum Zählen der Rotationen, die mit freier Hand nach dem Gange einer Secundenuhr bewerkstelligt wurden.

2) Ein *Luftthermometer*, mit darin ausgespanntem Platindraht, der von dem Strom durchlaufen und demzufolge erwärmt wurde. Ich habe im Laufe der Untersuchung zwei solche Thermometer benutzt, ein kleineres und ein gröfseres, beide übrigens von der Einrichtung, die bereits S. 324 dieses Bandes beschrieben und auf Taf. IV Fig. 10 abgebildet worden. Das Luftthermometer ist hier kein Mefswerkzeug. Es dient, aufser dafs es über das Mehr oder Weniger in der Stromstärke einen ersten Anhaltspunkt gewährt, nur dazu, sich der Gleichheit dieser Stärke unter gleichen Umständen zu versichern.

3) Der *Plattenhalter*, eine kleine Vorrichtung, um die Platten, welche den Strom durch die Flüssigkeit leiten sollen (Leitplatten), stets in einem und demselben Ab-

Digitized by Google

stand zu halten. Man findet sie Taf. III Fig. 1 *B* abgebildet, und wird daraus ohne weiteres ihre Einrichtung verstehen[1]).

4) Ein *parallelopipedischer Kasten*, zur Aufnahme der Flüssigkeit und der auf ihren Uebergangswiderstand zu prüfenden Metallwand. Siehe Taf. III Fig. 1 *AA'*. Er ist von Holz, aus Stücken zusammengesetzt, die vorher auf allen Seiten mit schmelzenden Siegellack überzogen und darauf mit Schellackfirnifs zusammengeleimt wurden; inwendig mifst er fünf Par. Zoll in Länge, 1 Zoll in Breite, $3\frac{1}{2}$ Zoll in Höhe; die Wanddicke beträgt überall 1 Par. Zoll. Der Quere nach besteht er aus zwei Hälften, die durch Schrauben zusammengezwängt werden können. Zwischen diese Hälften wird die Metallwand *aaa* eingeschaltet, nachdem noch, zu beiden Seiten, auf den Rand des Kastens ein nach demselben zugeschnittenes Stück dünnes Tafelkautschuck *bbb* gelegt worden.

Diese Vorrichtung gewährt, sobald die Schrauben gehörig angezogen werden, nicht nur einen wasserdichten Verschlufs, sondern erlaubt auch mit Leichtigkeit Scheidewände von verschiedenen Metallen und in verschiedenem Zustande der Oberflächen-Beschaffenheit einzusetzen; während die Einkittung von Metallwänden in die Fugen eines ungetheilten Kastens selten dicht hält, äufserst unbequem ist, wenn oft mit den Wänden gewechselt werden mufs, und eine für die Untersuchung schädliche Beschmutzung der Wände fast unvermeidlich mit sich bringt.

1) Diese kleine Vorrichtung ist ungemein nützlich und von sehr allgemeinem Gebrauch bei galvanischen Versuchen. Ich besitze deren mehre mit beinernen und mit metallenen Schrauben, mit vier und mit sechs Querhölzern wie *dddd*, um den Platten verschiedene Abstände geben und die negative gegen die positive Fläche verdoppeln zu können u. s. w. Die Klemmen oben an den Platten, zur Befestigung der Verbindungsdrähte, sind die in den Annalen, Bd. XXXXIX S. 39, abgebildeten, der ersten oder zweiten Art, je nachdem die Platten in einen Stiel auslaufen oder nicht.

Digitized by Google

5) Endlich der *Widerstandsmesser* (Taf. III Fig. 1 *C*), eine senkrechte Holzlatte, 3 Fufs hoch, 4 Zoll breit, $1\frac{1}{2}$ Zoll dick, auf einem Dreifufs stehend, und, zur Verhütung des Verziehens, rund herum mit Papier beklebt, welches auf der einen breiten Seite mit einer Skale versehen und alsdann überall gefirnifst worden. Ueber dieser Skale sind vier Neusilberdrähte $h' h'$, $h'' h''$, $h''' h'''$, $h'''' h''''$ von 0,166 Par. Lin. Dicke ausgespannt, unten mittelst Oesen und einfacher Stifte, oben mittelst der dicken Kupferstücke i', i'', i''', i'''', in deren Durchbohrungen dieselben, nachdem sie mit einer Zange straff gezogen, fest geschraubt wurden. Die Kupferstücke gehen durch die Holzlatte, und haben auf der Rückseite ähnliche Durchbohrungen und Schrauben zur Aufnahme der Verbindungsdrähte. Die Neusilberdrähte gemeinschaften ursprünglich nicht mit einander; sie können aber durch die starken, verschiebbaren Messingklammern K, K an jedem beliebigen Punkt der Theilung paarweise in Verbindung gesetzt werden.

Der Zweck dieser Vorrichtung ist, die Kette um gemessene Drahtlängen verlängern und verkürzen zu können; und dieser Zweck wird, wie man aus der Zeichnung näher ersieht, auf eine sehr einfache und genaue Weise erreicht, wenn man, nachdem die Kupferstücke i' und i'''' respective mit den Zuleitungsdrähten g''' und g', und die Stücke i'' und i''' durch den Draht g'' unter sich verbunden worden, die Klammern K, K mit ihren oberen Rändern, auf die erforderlichen Theilpunkte der Skale schiebt und dann festschraubt.

Es wären hiezu nur zwei Neusilberdrähte und Eine Klammer nöthig gewesen. Die Verdopplung dieser Elemente beabsichtigt nichts weiter, als dem Instrumente bei geringer Länge einen möglichst grofsen Umfang zu geben. Deshalb sind auch die Mefsdrähte von Neusilber, einem sehr schlecht leitenden Material, genommen. Bei dem abgebildeten Exemplar beträgt die zu benutzende

Digitized by Google

Länge eines jeden Neusilberdrahts 33 Par. Zoll. Man hat also im Ganzen über eine Drahtlänge von 132 Zoll zu verfügen. Da nun, nach der Untersuchung des Dr. Riefs [1]), die Leitungsfähigkeit des Neusilbers sich zu der des Kupfers wie 8,86 zu 100 verhält, so entspricht diese Drahtlänge, hinsichtlich ihres Widerstandes, einem Kupferdraht von 1490 Par. Zoll oder etwas über 124 Par. Fufs Länge und derselben, d. h. 0,166 Par. Linie, Dicke. Diefs reicht für die meisten Fälle hin. Wo gröfsere Widerstände erforderlich sind, gebrauche ich ein ähnliches Instrument, das horizontal gelegt wird, und vier Neusilberdrähte, zu 12,5 Par. Fufs, also im Ganzen von 50 Par. Fufs Länge und 0,166 Par. Lin. Dicke enthält, mithin den Widerstand von 564 Par. F. Kupferdraht von derselben Dicke darbieten kann.

Die Anwendung dieser fünf Apparate ist nun folgende. Zunächst werden Luftthermometer, Plattenhalter und Widerstandsmesser mit einander und mit der Saxton'schen Maschine zu einer Kette verbunden, wie es zum Theil in Fig. 1 Taf. III angedeutet ist, hierauf die beiden Zellen des Kastens bis zu gleicher Höhe mit einer Flüssigkeit gefüllt, und alsdann die Leitplatten *cc* mittelst des Plattenhalters in die Flüssigkeit gestellt. Wenn man nun, nachdem auch die Drähte des Widerstandsmessers durch ihre Klammer verbunden sind, die Maschine in Rotation versetzt, so ist klar, dafs das System von einem magneto-elektrischen Strom durchlaufen wird, dessen Daseyn sich durch das Steigen des Luftthermometers zu erkennen giebt.

Zu einer wirklichen Beobachtung giebt man der Rotation immer dieselbe Dauer und Geschwindigkeit, und stellt die Leitplatten einmal so, dafs sie beide in *Eine* Zelle des Kastens, also neben die metallene Scheidewand, zu stehen kommen, und das andere Mal in der Weise,

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 20.

Digitized by Google

Weise, dafs sie diese Wand zwischen sich fassen, der Strom also durch dieselbe gehen mufs.

Einleuchtend ist, dafs die Ablesung des Lufttthermometers in beiden Fällen nun entscheiden mufs, ob ein Uebergangswiderstand existire oder nicht. Und diese hat auf's Allerbestimmteste für die erste Alternative entschieden. *Ohne Ausnahme, von welcher Natur die Flüssigkeit oder Metallwand auch seyn mochte, war, wenn diese Wand in der Bahn des Stromes stand, das Steigen des Lufttthermometers, also die Intensität des Stromes, geringer, und meistens sehr bedeutend geringer, als im Fall die Wand zwischen den Platten fehlte, und der Strom blofs die Flüssigkeit zu durchlaufen hatte.*

Da der Abstand der Leitplatten immer derselbe war, folglich auch die vom Strom zu durchlaufende Flüssigkeitsstrecke (diese sogar noch verringert ward um die Dicke der Metallwand, die indefs bei keinem Versuche $\frac{1}{30}$ des Abstandes der Leitplatten überstieg), ferner die eingeschaltete Scheidewand, als von Metall, ein bei weitem besseres Leitvermögen als die durch sie verdrängte Flüssigkeitsschicht besafs, so ist die durch diese Scheidewand bewirkte Schwächung des Stromes ein unzweifelhaftes Zeichen vom Daseyn des Uebergangswiderstands [1]).

1) In dem eben beschriebenen Kasten wurde der Strom quer durch eine Metallwand geleitet. De la Rive dagegen verband zwei Gefäfse mit Flüssigkeiten durch einen Metallbogen, den also der Strom zum Theil der Länge nach durchlaufen mufste. Um auch diefs Verfahren zu prüfen, nahm ich einen Plattenhalter mit sechs Querhölzern (Taf. III Fig. 2) und spannte vier Platten von gleichem Metall, *a*, *b*, *c*, *d*, darin ein, auf die Weise, dafs der Abstand zwischen *b* und *c* doppelt so grofs war wie der zwischen *a* und *b* oder *c* und *d*. Hierauf füllte ich zwei parallelepipedische Glasgefäfse bis zu gleicher Höhe mit Flüssigkeit, stellte erstlich alle vier Platten in das eine Gefäfs und leitete den Strom mittelst der Platten *b* und *c* durch die Flüssigkeit, dann aber dieselben in beide Gefäfse, so dafs *a* und *b* in dem einen, *c* und *d* in dem andern waren, verband *b* und *c* durch einen dicken Draht und leitete den Strom mittelst *a*

Digitized by Google

Das eben angezeigte Verfahren erlaubt nicht nur eine sichere Beobachtung des Uebergangswiderstands, sondern auch eine sehr angenäherte *Messung* desselben, und gerade zu dem Zweck wurde der beschriebene Widerstandsmesser in die Kette eingeschaltet.

Um den Uebergangswiderstand zu messen, bringt man zuvörderst die Klammern des Widerstandsmessers auf die Nullpunkte der Skale, stellt die Leitplatten so, dafs sie die Scheidewand zwischen sich fassen, und beobachtet für eine bestimmte Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers das Steigen des Lufthermometers. Hierauf stellt man die Leitplatten neben die Scheidewand, und rückt eine Klammer (oder nöthigenfalls beide) des Widerstandsmessers so weit vom Nullpunkt ab, bis, bei derselben Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine, dieselbe Angabe vom Lufthermometer wie zuvor erhalten wird. Die Strecke, um welche die Neusilberdrähte zur Erlangung dieser Gleichheit durch Fortrückung der Klammer verlängert werden müssen, ist das Maafs des Uebergangswiderstands unter den stattfindenden Umständen. Man sieht, dieſs Verfahren kommt darauf zurück, den Uebergangswiderstand zu ersetzen durch einen ihm gleichen Widerstand, dessen Gröfse bekannt ist.

und *d* durch die Flüssigkeit. In beiden Fällen hatte also der Strom eine in Länge und Querschnitt gleiche Strecke der Flüssigkeit zu durchlaufen, im letzteren aber aufser dieser noch den aus den Platten *b* und *c* gebildeten Metallbogen. Auch bei dieser Vorrichtung war der Ueberschufs der Erwärmung des Lufthermometers im ersten Fall, wo der Zwischenbogen fehlte, eben so deutlich, und, für gleiche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine nahezu eben so grofs wie, unter sonst gleichen Umständen, bei Anwendung einer Scheidewand im Kasten. Ich benutzte diese Vorrichtung in einigen Fällen, wo die Flüssigkeit den Kasten angegriffen haben würde; zu messenden Beobachtungen gab ich aber meist immer diesem den Vorzug, zumal ich keine Glasgefäfse besafs, die einen mit der Plattengröfse gleichen Querschnitt dargeboten hätten.

Digitized by Google

Das Luftthermometer dient hiebei, wie schon erwähnt, nur dazu, die Gleichheit der Stromstärke in den beiden Fällen, wo die Scheidewand zwischen und neben den Leitplatten steht, zu ermitteln, und es ist daher, für die Messung des Phänomens, ganz überflüssig dasselbe im letzteren Fall zu beobachten, wenn nicht zugleich die Mefsdrähte angegebenermafsen verlängert worden. Nur um zu zeigen, wie stark die Erwärmung des Luftthermometers, durch die Einschaltung der Scheidewand in die Bahn des Stroms, vermindert wird, sind weiterhin die Angaben des Instruments immer für beide genannte Fälle angeführt.

Wie weit man übrigens die Mefsdrähte zu verlängern habe, um die Stromstärke im letzteren Fall zur Gleichheit mit der im ersteren zu bringen, kann, aus weiterhin näher zu entwickelnden Gründen, nur durch Probiren gefunden werden. Man kann sich indefs diese Arbeit erleichtern, wenn man sich, nach Versuchen, eine Tafel entwirft, die, immer bei der einmal angewandten Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers, für verschiedene Längen des Mefsdrahts und für constante Längen der Verbindungsdrähte, aber bei Ausschlufs der Flüssigkeit und Platten, das Steigen des Luftthermometers angiebt. Eine solche Tafel, die auf S. 527 (Anmerk.) folgt, giebt hier einen ersten Anhaltspunkt.

Das angegebene Mefsverfahren würde keinem im Gebiete des Galvanismus an Genauigkeit nachstehen, wenn man die Maschine durch ein Uhrwerk drehen lassen wollte. Selbst das Drehen mit blofser Hand nach einer Secunden-Uhr, wie es bei den folgenden Messungen angewandt wurde, läfst sich, *sobald die Maschine erst im Gange ist*, mit grofser Regelmäfsigkeit ausführen, und es erfordert nur, um den höchst möglichen Grad von Genauigkeit zu erreichen, dafs ein zweiter Beobachter, *nachdem die Maschine in Rotation gesetzt ist*, die Kette zu den festgesetzten Zeitpunkten schliefse und öffne. In

Digitized by Google

Ermanglung eines schicklichen Gehülfen war ich genöthigt den umgekehrten Weg einzuschlagen, erst die Kette zu schliefsen und dann die Maschine in Rotation zu setzen. Diefs bringt zu Anfange und, besonders wenn man zugleich das Thermometer beobachten mufs, zu Ende des Versuches eine kleine Unsicherheit in die Geschwindigkeit der Rotation, und macht, dafs, selbst bei einer ganz metallischen Kette, Angaben erhalten werden, die zuweilen um $\pm 1°,0$ vom Mittel abweichen. In der Regel sind aber die Abweichungen kleiner, wenn man erst einige Uebung im Experimentiren erlangt hat; oft verschwinden sie bei wiederholten Versuchen ganz, und niemals steigen sie so weit, dafs dadurch der Beweis für das Daseyn des Uebergangswiderstands getrübt werden könnte.

Beweise vom Daseyn des Uebergangswiderstands.

Zum Belege des vorhin angeführten allgemeinen Resultats lasse ich nun einige Reihen von Messungen folgen, die nach dem beschriebenen Verfahren theils mit Zwischenwänden, theils mit Zwischenbogen ausgeführt wurden.

Versuche im Holzkasten mit Scheidewand.

Die Rotation der Maschine hatte bei allen eine gleiche Dauer und Geschwindigkeit, dauerte jedesmal 15 Secunden mit 15 Umkehrungen des Stroms in einer Secunde. Der Abstand der Leitplatten war $= 13{,}25$ Par. Linie. Der Querschnitt der Flüssigkeit betrug meistens 3, zuweilen 1 Quadratzoll. Eben so grofs war immer die eingetauchte Fläche der Platten und der Scheidewand. Die Flüssigkeit bestand entweder aus verdünnter Schwefelsäure (1 Säure und 12 Wasser, dem Gewichte nach) oder aus gesättigter Kochsalzlösung. Anfangs wurde das kleinere Lufthermometer angewandt, späterhin nur das gröfsere. Die Theilung beider ist willkührlich und nicht

Digitized by Google

auf einander zurückgeführt, obwohl dieſs durch gleichzeitiges Einschalten beider in die Kette möglich gewesen wäre. Bei dem kleineren sind die Grade eine halbe, bei dem gröſseren eine ganze Par. Linie lang. In diesen Graden ist das Steigen der Thermometer angegeben. Die in einer Spalte neben einander stehenden Zahlen sind die Resultate von Wiederholungen eines und desselben Versuchs, deren immer viel mehr gemacht wurden als hier angeführt sind. Meistens wurden auch die Messungen mit und ohne Scheidewand abwechselnd angestellt.

Steigen des kleineren Thermometers.

Ohne Scheidewand. Leitplatten von:	Mit Scheidewand. von:	Gröſse des Uebergangswiderstands, ausgedrückt in Längen des Meſsdrahts.
Querschnitt der Flüssigkeit =3 Quadratzoll.		
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.		
		Par. Zoll.
Platin 96 ; 98 ; 97 ; 97	Platin, dick $0^{mm},1$ 38 ; 41 ; 39 ; 40	38
Kupfer 100 ; 101 ; 102 ; 101	Platin, dick $0^{mm},1$ 44 ; 42 ; 42 ; 42	38
Kupfer 104 ; 105 ; 104,5	Kupfer, dick $0^{mm},45$ 62 ; 63 ; 62	19
Kupfer 104 ; 106 ; 103 ; 104	Kupfer, dick $0^{mm},04$ 61 ; 60 ; 61,5 ; 62	22
Kupfer 105 ; 106 ; 105	Eisen, dick $0^{mm},55$ 81 ; 83 ; 82	8 [1])
Eisen 113 ; 111 ; 112	Eisen, dick $0^{mm},55$ 98 ; 98 ; 99	6
Flüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.		
Kupfer 84 ; 84	Kupfer, dick $0^{mm},04$ 46 ; 46	26

1) Die Eisenwand hatte sich mit einer dünnen Kupferschicht überzogen, vermuthlich weil durch längeres Stehenlassen der Kupferplatten in der Säure sich etwas von ihnen aufgelöst hatte. Bei Wiederholung des Versuchs mit frischer Säure konnte ich die Erscheinung nicht hervorbringen.

Digitized by Google

Steigen des gröfseren Thermometers.

Ohne Scheidewand. Leitplatten von:	Mit Scheidewand. von:	Gröfse des Uebergangswiderstands, ausgedrückt in Längen des Mefsdrahts.
I. Flüssigkeit: Gesättigte Kochsalzlösung.		
A. Querschnitt = 1 Quadratzoll.		
		Par. Zoll.
Platin	Platin, dick $0^{mm},1$	
22,0; 22,4; 22,4; 22,2	2,6 ; 2,8 ; 2,2 ; 2,4	275
Kupfer	Kupfer, dick $0^{mm},45$	
b. 57,8 ; 56,5 ; 57,0	*b.* 34,0 ; 35,5 ; 36,0	29
Eisen	Eisen, dick $0^{mm},55$	
37,0 ; 37,0 ; 38	22,5 ; 22,0 ; 22,0	32
B. Querschnitt = 3 Quadratzoll.		
Platin	Platin, dick $0^{mm},1$	
77,0; 78,5; 77,3; 77,5	14,0; 15,0; 16,0; 15,5	80
Kupfer	Kupfer, dick $0^{mm},45$	
b. 115,8 ; 116,9 ; 118,0	*b.* 91,0 ; 91,0 ; 90,0	10
Eisen	Eisen, dick $0^{mm},55$	
89,0 ; 89 ; 89 ; 88,0	62,5; 61,5; 61,0; 62,0	14
II. Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.		
A. Querschnitt = 1 Quadratzoll.		
Platin	Platin, dick $0^{mm},1$	
51,5; 51,0; 51,6; 50,5	13,0; 13,1; 13,5; 13,6	75
Kupfer	Kupfer, dick $0^{mm},45$	
a. 63,5; 63,5; 64,0; 63,8	*a.* 31,0; 31,5; 31,5; 32,0	35
b. 77,0; 78,0; 77,0; 76,5	*b.* 54,5; 53,0; 54	18
Eisen	Eisen, dick $0^{mm},55$	
65,0; 65,0; 65,0; 65,5	50,0; 50,0; 51,0; 50	14
B. Querschnitt = 3 Quadratzoll.		
Platin	Platin, dick $0^{mm},1$	
110,0; 110,5; 111; 111,0	46,0; 45,2; 45,0; 46,0	34
Kupfer	Kupfer, dick $0^{mm},45$	
a. 114,0 ; 114,5 ; 115,0	*a.* 82,0 ; 84,5 ; 82,3	10
b. 128,0 ; 126,0 ; 128,0	*b.* 103 ; 102,5 ; 103,0	7,5
Eisen	Eisen, dick $0^{mm},55$	
117,5; 117,0; 118; 118,4	102,0; 100,0; 101,5; 103	5

Digitized by Google

Versuche in den Glaskasten mit Zwischenbogen.

Diese Versuche wurden mit Hülfe des S. 513 erwähnten Plattenhalters angestellt. Die von dem Strom zu durchlaufende Flüssigkeitsstrecke betrug immer 1 Par. Zoll, der eingetauchte Theil der Platten mafs 2 Quadratzoll, nämlich 2 Zoll in Tiefe und 1 Zoll in Breite, die Flüssigkeit, obwohl eben so tief, war $1\frac{3}{4}$ Zoll breit. Als Flüssigkeit dienten nach einander Kupfervitriollösung (1 Salz in 4 Wasser), stark verdünnte Schwefelsäure (1 concentrirte und 12 Wasser), schwach verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) und Salpetersäure von 1,190 spec. Gewicht. Letztere war frei von Salzsäure und salpetriger Säure. Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine wie vorhin [1]).

Steigen des gröfseren Thermometers.

Ohne Zwischenbogen. Leitplatten von:	Mit Zwischenbogen. von:	Gröfse des Uebergangswiderstands.
Kupfer	**Kupfer**	
Kupfervitriollösung.		
34 ; 33 ; 33,9 ; 34	26,4 ; 26,5 ; 26,7 ; 26,5	16″
Stark verdünnte Schwefelsäure.		
94,3 ; 92,7 ; 95,2 ; 95	55,7 ; 55,5 ; 56,4	21
Schwach verdünnte Schwefelsäure.		
125 ; 124 ; 124	83,5 ; 83,0 ; 83,5	14
Platin	**Platin**	
Salpetersäure.		
110 ; 109,5 ; 110,5	34 ; 35,2 : 34,5	45

1) Diese Versuche, die später als alle übrigen gemacht wurden, sind unter sich, nicht aber streng, mit den andern vergleichbar, da sich, in der Zwischenzeit, die Schraube, welche der Rotationsaxe des Ankers der Maschine als Pfanne diente, gelöst hatte, und beim Wiederanziehen derselben der Anker vielleicht nicht genau den früheren Abstand vom Magnet bekam. Eine kleine Verschiedenheit in diesem Abstand bewirkt eine beträchtliche in der elektromotorischen Kraft.

Digitized by Google

Ein Blick auf diese Tafeln wird, was das *Daseyn des Uebergangswiderstands* betrifft, sicher jeden Zweifel heben. An Beobachtungsfehlern ist, hinsichtlich dieses Punkts, gar nicht zu denken, da die Abnahme der Erwärmung, in Folge der Einschaltung des Zwischenmetalls, immer ganz entschieden ist, in einigen Fällen sogar 40 bis 60 Grade beträgt. Um blofs das *Daseyn* des Uebergangswiderstands nachzuweisen, brauchten die Thermometer nicht einmal mit einer Theilung versehen zu seyn, da der Unterschied der Erwärmung in den beiden Fällen, wo mit und ohne eingeschaltetes Metall experimentirt wird, meistens schon an der Schnelligkeit des Fortschreitens der thermometrischen Flüssigkeit sichtbar ist.

Nur die *Gröfse* des Uebergangswiderstands ist es, deren Feststellung Schwierigkeiten und Ungewifsheiten haben kann, zum Theil wegen der bereits gerügten Mängel des Mefsverfahrens, hauptsächlich aber, weil sie von Umständen abhängt, deren man nicht ganz Herr ist.

Umstände, welche die Gröfse des Uebergangswiderstands bedingen.

1) *Natur des Metalls* und *der Flüssigkeit.* Diefs erhellt genugsam aus den Tafeln. In Kochsalzlösung ist der in Rede stehende Widerstand gröfser als in Schwefelsäure, und in dieser nimmt er (wenigstens so weit die Versuche gingen) mit der Concentration ab. In gleicher Flüssigkeit ist er ferner, im Allgemeinen, gröfser beim Platin als beim Kupfer, gröfser bei diesem als beim Eisen, also desto gröfser je negativer das Metall ist.

2) *Oberflächenbeschaffenheit der Metalle.* Diefs Element ist vom gröfsten Einfluſs auf den Uebergangswiderstand, und macht die numerische Bestimmung desselben äufserst schwierig. Ich habe mich sehr bemüht, die Metalle in dieser Beziehung unter gleiche Umstände zu

Ich hätte sie näher bestimmen können, habe es aber unterlassen da ich mich wenigstens überzeugte, dafs sie hier nicht sehr beträchtlich war.

Digitized by Google

versetzen, habe aber trotz aller Sorgfalt dieses Ziel nur unvollkommen erreicht. Zu den angeführten Messungen waren die Metalle durch Scheuern mit verdünnter Schwefelsäure und Sand oder Smirgel gereinigt, in Wasser abgespült, und, ohne Abwischen, noch feucht in die Flüssigkeit gestellt. Letzteres ist nothwendig; denn Trocknen durch Abwischen mit Leinwand oder Fliefspapier, auch dem reinsten, macht, dafs die Platten nicht mehr gleichmäfsig von der Flüssigkeit benäfst werden, und, wahrscheinlich in Folge defs, findet eine Verstärkung des Uebergangswiderstands statt. Dasselbe geschieht beim Platin, merkwürdig genug, durch Glühen über der Weingeistflamme. Dagegen findet sich beim Kupfer der Uebergangswiderstand bedeutend geschwächt, wenn man es an der Luft über der Weingeistflamme bis zum Verschwinden der anfangs erscheinenden Farben erhitzt hat [1]), obwohl es dabei mit einer Schicht von Oxydul überzogen wird.

Es ist aber nicht blofs die anfängliche Verschiedenheit des Oberflächenzustandes, welche die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt: eben so nachtheilig und mehr fast noch wirken die Veränderungen, die im Lauf der Versuche eintreten.

Der hin- und hergehende elektrische Strom hat nämlich, wie De la Rive zuerst beobachtet hat, die Wirkung, dafs er die in der Flüssigkeit stehenden Platten, so wie die beiden Seiten der Zwischenwand, abwechselnd oxydirt und reducirt, und solchergestalt mit einem pulverförmigen Ueberzug von fein zertheiltem Metall (in einigen Fällen vielleicht auch von Oxydul) bekleidet, der sich mit der Zeit immer mehr anhäuft. Besonders rasch ist dazu das Kupfer geneigt, langsamer das Platin, und, wenigstens in Säuren, die den Ueberzug auflösen, auch

1) Es ist dasselbe Verfahren, das, wie ich (Ann. Bd. LI S. 384) gezeigt habe, die Stärke und Beständigkeit des Stroms der Zink-Kupfer-Kette so sehr erhöht.

Digitized by Google

das Eisen. In Folge dieser Oberflächenveränderung wird jedes aus einem Metall und einer Flüssigkeit gebildete System immer durchgänglicher für den Strom, je länger oder je öfterer man es der Wirkung dieses unterwirft. Erst nach häufiger Wiederholung der Versuche scheinen die Metalle in dieser Beziehung auf einen constanten Zustand zu gelangen. Durch Blankscheuern mit Säure und Sand oder Smirgel verlieren die so veränderten Metalle ihre höhere Wirksamkeit, doch aber nur zum Theil; ganz in der Regel sind sie wirksamer als Platten, die noch nicht gebraucht wurden.

Die Abnahme des Uebergangswiderstands, die in Folge dieser Oberflächenveränderung eintritt, ist so bedeutend, dafs sie den Unterschied, der anfangs zwischen Systemen von verschiedenen Metallen und Einer Flüssigkeit, vielleicht in beträchtlichem Grade, vorhanden ist, bei öfterer Wiederholung der Versuche immer mehr verwischt, ja wohl ganz aufhebt oder gar umkehrt.

Um dieſs zu zeigen wurden eben die Versuche mit dem kleineren Lufttthermometer, S. 517, mitgetheilt. Es waren die frühesten, die Platten noch wenig gebraucht. Vergleicht man die Resultate mit den entsprechenden, die mit dem gröfseren Thermometer und zwar später mit denselben Platten und Scheidewänden (wiewohl nach oftmaliger Abscheurung in der Zwischenzeit) erhalten wurden, so findet man, dafs letztere allemal einen kleineren Uebergangswiderstand ergaben als die ersten. Ja die Platten, die nothwendig immer häufiger als die Scheidewände dem Strome ausgesetzt wurden, hatten sich in dem Grade verändert, dafs z. B. die *kupfernen*, die, für sich allein, bei der ersten Versuchsreihe den Strom mehr schwächten als die *eisernen* für sich, bei der späteren, mit dem grofsen Lufttthermometer gemachten Reihe, genau die umgekehrte Erscheinung zeigten, sowohl in Kochsalzlösung als in Schwefelsäure. Selbst bei dieser letzteren Versuchsreihe bot das Kupfer noch so grofse Verände-

Digitized by Google

rungen dar, dafs ich glaubte die verschiedenen Zustände desselben, des Vergleichs der Resultate halber, durch *a* und *b* unterscheiden zu müssen.

Eben so verändern die Platten ihre Oberflächenbeschaffenheit, wenn man sie aus einer Flüssigkeit in eine andere bringt. Als z. B., bei den Versuchen mit Zwischenbogen, die Kupferplatten aus der Kupfervitriollösung, in welcher der Uebergangswiderstand gering ist, in die stark verdünnte Schwefelsäure gebracht wurden (nach vorheriger Abspülung in Wasser, ohne Abtrocknung), war der Uebergangswiderstand anfangs nur etwa halb so grofs wie der in der Tafel, S. 519, angeführte Werth, der sich nach einiger Wiederholung der Versuche einstellte.

Wegen dieser Veränderlichkeit des Uebergangswiderstands sind alle Versuche viel häufiger wiederholt worden als in den Tafeln angegeben ist; diese enthalten nur die späteren Resultate, die keine erhebliche Tendenz zum Kleinerwerden zeigten, und deshalb glauben liefsen, dafs der constante Zustand, wenigstens angenähert, erreicht sey.

Ich habe geglaubt, den Einfluſs der Oberflächenbeschaffenheit hier besonders hervorheben zu müssen, als er die Ursache mannigfacher Abweichungen zwischen den Angaben verschiedener Beobachter seyn kann. So giebt De la Rive an [1]), dafs sich an den Platten, die den hin- und hergehenden magneto-elektrischen Strom durch eine Flüssigkeit leiten, abwechselnd Sauerstoff und Wasserstoff entwickle. Er hat das auf diese Weise an jeder Platte entbundene Gasgemenge gemessen, und sogar eine Relation zwischen der Quantität derselben und der Intensität des Stromes aufzustellen gesucht. Auch ich habe diese Gasentwicklung beobachtet; aber sie hörte gewöhnlich schon nach wenigen Secunden auf, und die Menge des entbundenen Gases war immer sehr gering,

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 166 auch S. 420.

Digitized by Google

kaum meſsbar. Mit mehrmals benutzten Platten erhielt ich fast nur eine Spur von Gas, selbst wenn diese Platten aus Platin bestanden, und zuvor mit Säure und Smirgel gescheuert worden waren. Sicher ist hiebei die Stromstärke von Einfluſs, die bei mir vielleicht geringer war als bei De la Rive; dennoch kann ich die erwähnte Gasentwicklung nur für eine gleichsam zufällige Erscheinung halten, die nicht mehr eintritt und eintreten kann, sobald der Proceſs der abwechselnden Oxydation und Reduction der Platten gehörig eingeleitet ist.

Die Abnahme, welche der Uebergangswiderstand durch die Wirkung des Stroms auf die Platten erfährt, macht denselben gewissermaſsen von der *Zeit* abhängig. Allein diese Abhängigkeit ist doch nur an die Oberflächenveränderung der Platten geknüpft. So lange der Oberflächenzustand ungeändert bleibt, scheint auch der Uebergangswiderstand keine Veränderung zu erleiden. Ich habe nicht finden können, daſs er Zeit zu seinem Auftreten erfordere; vielmehr muſs ich glauben, daſs er schon im ersten Moment der Wirkung des Stromes vorhanden sey. Ich habe ihn innerhalb 10 und 5 Secunden eben so deutlich ausgeprägt gefunden als innerhalb 15 Secunden, der gewöhnlichen Dauer der Versuche.

Weiter als bis fünf Secunden konnte ich ohne Hülfe eines Anderen die Dauer des Stroms nicht abkürzen. Ich benutzte indeſs die neuliche Anwesenheit meines Freundes Wilhelm Weber zur gemeinschaftlichen Anstellung einiger Messungen, wobei ich die Saxton'sche Maschine in Rotation versetzte, und Letzterer, nachdem dieſs geschehen war, die Kette zu festgesetzten Zeitpunkten schloſs und öffnete, zugleich auch die Beobachtung des Lufthermometers übernahm. Das Ergebniſs war, daſs sich der Uebergangswiderstand schon nach *zwei* Secunden mit Bestimmtheit nachweisen lieſs. Drei Versuche, mit Kupferplatten und der stark verdünnten Schwefelsäure angestellt, gaben nämlich, als der Strom in die-

Digitized by Google

sen zwei Secunden 30 Mal seine Richtung änderte, für das Steigen des gröfseren Thermometers bei zweierlei Stromstärken folgende Werthe:

	Bei gröfserer Stromstärke.	Bei geringerer Stromstärke [1]).
Ohne Kupferwand	22°,0; 23°,7; 22°,3	13°,0; 13°,0; 14°,0
Mit Kupferwand	16 ,0; 16 ,0; 17 ,5	10 ,7; 10 ,5; 10 ,2

Hienach kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs nicht der Uebergangswiderstand schon vom ersten Anbeginn des Stroms vorhanden ist, derselbe also nicht, wie man wohl angenommen hat, erst aus einer Anhäufung schlecht leitender Substanzen auf den Platten entspringt, einer Anhäufung, welche auch, nach dem bereits Gesagten, bei diesen Versuchen gar nicht stattfindet.

3) *Stärke des Stroms.* Auch dieses Element ist von grofser Wichtigkeit, schon in Rücksicht auf die Theorie der Volta'schen Säule. Ich habe mir daher die nähere Ermittlung seines Einflusses besonders angelegen seyn lassen.

Bei einer gegebenen Saxton'schen Maschine läfst sich die Intensität des Stroms auf mehrfache Weise erhöhen oder schwächen, durch Aenderungen in der Geschwindigkeit der Rotation des Ankers, im Abstande des Ankers vom Magnet, in der Kraft des Magneten, Aenderungen, welche sämmtlich die elektromotorische Kraft treffen, oder durch Aenderungen im Widerstande der Kette, durch Abzweigungen des Stroms u. s. w. Von den Aenderungen der ersten Art habe ich besonders die dritte angewandt, weil sie die bequemste ist. Den Abstand des Ankers zu ändern, erlaubt die Einrichtung der Maschine nur in sehr geringem Umfange, und, was die Geschwindigkeit der Rotation betrifft, so hat es, wenn man als Zeitmesser blofs eine Secundenuhr zur Verfügung hat und mit freier Hand drehen mufs, grofse Schwie-

1) Durch Einschaltung von 20 Zoll Neusilberdraht hervorgebracht.

Digitized by Google

rigkeit eine andere anzuwenden, als die, welche der Gang des Secundenzeigers vorzeichnet.

Es wurde daher zuvörderst quer über die Pole des Hufeisenmagneten ein Paar kleiner Eisenstäbe gelegt, und somit die elektromotorische Kraft der Maschine geschwächt. Mit dieser *geschwächten* Kraft wurden nun die Versuche im Holzkasten ganz in der früheren Weise wiederholt. Der Querschnitt der Flüssigkeit, der auch hier von den Platten und der Scheidewand ganz eingenommen wurde, betrug wieder 3 Quadratzoll. Auch der Abstand der Leitplatten, so wie die Geschwindigkeit der Rotation war dieselbe wie vorhin, nur mit der Dauer wurde gewechselt [1]). Als Flüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure (1 : 12).

1) Ich habe versucht, wenigstens annähernd, zu bestimmen, in welchem Verhältnifs die elektromotorische Kraft der Maschine, bei gleicher Geschwindigkeit der Rotation ihres Ankers, durch das Auflegen der kleinen Eisenstäbe geschwächt wurde. Ich bin dabei von dem Grundsatz ausgegangen, dafs ein gleiches Steigen des Thermometers in gleicher Zeit eine gleiche Intensität des Stromes anzeige, und zwar eine gleiche *mittlere* Intensität, da bekanntlich bei der Saxton'schen Maschine der Strom in seiner Stärke periodische Veränderungen durchläuft.

Sey nun a die mittlere elektromotorische Kraft im ungeschwächten Zustande, α dieselbe im geschwächten, r der constante Widerstand in der Maschine und dem übrigen Theil der magneto-elektrischen Kette (die keine Flüssigkeit enthalte), l, l', λ, λ' hinzugefügte Widerstände, in Form von Drahtlängen, i, i' mittlere Stromstärken, deren Gleichheit unter verschiedenen Umständen durch gleiches Steigen des Thermometers in gleicher Zeit ermittelt werden. Dann kann man offenbar die Gleichungen bilden:

$$i = \frac{a}{r+l} = \frac{\alpha}{r+\lambda} \quad ; \quad i' = \frac{a}{r+l'} = \frac{\alpha}{r+\lambda'}$$

und hat daraus:

$$r = \frac{l\lambda' - l'\lambda}{(l'-l)-(\lambda'-\lambda)} \quad ; \quad \frac{\alpha}{a} = \frac{\lambda'-\lambda}{l'-l}.$$

Um hiernach das Verhältnifs $\alpha : a$ zu finden, bestimmte ich zunächst für die gewöhnliche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation des Ankers (15 Secunden mit 15 Umkehrungen des Stroms in 1 Se-

Digitized by Google

Kleineres Thermometer stieg ohne Wand Leitplatten von:	Kleineres Thermometer stieg mit Wand von:	Gröfse des Uebergangswiderstands.
Dauer der Rotation = 15″.		
Kupfer 28° ; 28° ; 28°	Kupfer, dick 0^{mm},45 15° ; 15° ; 15°	24″
Kupfer 28° ; 28° ; 28°,5	Kupfer, dick 0^{mm},04 13° ; 14° ; 13° ; 14°	30
Dauer der Rotation = 10″.		
Platin 16° ; 17° ; 16°	Platin, dick 0^{mm},1 3° ; 3°	80″, etwa

Vergleicht man diese Resultate mit den entsprechenden, die mit demselben Thermometer bei *ungeschwäch-*

cunde) und bei voller Kraft a der Maschine die Erwärmung des gröfseren Thermometers bei verschiedenen Längen l des Drahts am Widerstandsmesser, wenn aufserdem nur noch die zu allen Versuchen angewandten Verbindungsdrähte in der Kette waren. So entstand die folgende Tafel:

Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.	Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.	Mefsdraht Zolle.	Therm. Grade.
15	121,0	45	60,0	100	25,0
16	117,5	50	54,0	110	22,0
17	114,0	55	49,0	120	19,5
18	111,0	60	45,0	130	17,0
19	107,3	65	41,5	150	14,6
20	104,0	70	38,0	170	12,0
25	93,0	75	35,5	190	10,0
30	83,0	80	33,0	210	8,5
35	74,0	85	30,5	230	7,5
40	66,0	90	28,5		

Hierauf schwächte ich die elektromotorische Kraft der Maschine durch Auflegung der kleinen Eisenstäbe auf die Enden des Hufeisenmagnets, verlängerte den Mefsdraht folgweise um gemessene Stücke λ, λ', λ'' und mafs wiederum die Erwärmung. Aus der Tafel ergaben sich dann die Längen l, l', l'', welche bei voller Kraft dieselben Erwärmungen t lieferten. So wurden bei drei Messungen folgende Werthe erhalten:

Digitized by Google

ter Kraft des Magneten erhalten wurden, so sieht man, dafs hier, bei der *geschwächten* Kraft, der Uebergangswiderstand in jedem einzelnen Falle *gröfser* ist als zuvor. Die Unterschiede sind zu bedeutend, um nicht wahrhafte zu seyn. Man könnte indefs einwerfen, die Scheidewände hätten sich vielleicht nicht in gleichem Zustande befunden.

Um diesen Einwurf zu beseitigen, wurden die Versuche, zu einer andern Zeit, unmittelbar nach einander, mit der *vollen* und mit der *geschwächten* elektromotorischen Kraft der Maschine wiederholt, und zwar mittelst des *gröfseren* Thermometer. Querschnitt der Flüssigkeit, Geschwindigkeit der Rotation, alles wie vorhin, auch die Dauer der letzteren immer 15 Secunden.

Er-

	I.	II.	III.
t	50^0	$27^0,5$	17^0
λ	0	25	50
l	54	92,9	130

woraus:

	I. II.	II. III.	I. III.
$r =$	97,4 ;	115,3 ;	105,7
$\frac{a}{a} =$	$\frac{25}{38,9}$;	$\frac{25}{37,1}$;	$\frac{25}{38}$.

Die Uebereinstimmung ist allerdings nicht grofs, erlaubt aber doch den Schlufs, dafs die elektromotorische Kraft der Maschine durch das Auflegen der Eisenstäbe ungefähr im Verhältnifs 3 : 2 geschwächt wurde.

Wollte man übrigens für zusammengehörige Stromstärken und Erwärmungen des Luftthermometers eine Skale entwerfen, so wäre wohl der beste Weg der, dafs man die Bahn des Stromes spaltete, in den einen Zweig das Luftthermometer und in den anderen einen Platindraht, von gleichen Dimensionen mit dem in dem Thermometer einschaltete, und nun noch den ersteren Zweig um gemessene Drahlängen verlängerte. Das Verhältnifs der mittleren Stromstärke in beiden Zweigen ist, als blofs von dem Verhältnifs der Widerstände abhängig, leicht gefunden, und man hat nur noch das Thermometer abwechselnd in den einen und in den andern Zweig einzuschalten, und gegen den Platindraht zu vertauschen.

Digitized by Google

Erwärmung ohne Scheidewand. Leitplatten von:	Erwärmung mit Scheidewand von:	Gröfse des Uebergangswiderstands.
Flüssigkeit: Kochsalzlösung, gesättigt.		
Kupfer	Kupfer, dick $0^{mm},45$	
Bei voller Kraft.		
$115^{o},8$; $116^{o},9$	91° ; 90°	10 Zoll
Bei geschwächter Kraft.		
$32^{o},9$; $32^{o},8$	$22^{o},3$; $22^{o},2$	15 -
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure 1 : 12.		
Platin	Platin, dick $0^{mm},1$	
Bei voller Kraft.		
$110^{o},5$; 111° ; 111°	$45^{o},2$; 45° ; 46°	34 -
Bei geschwächter Kraft.		
25° ; 25° ; 24°	$4^{o},5$; $4^{o},0$; $4^{o},6$	80 -

Auch hier, wo Platten und Scheidewände stets nahezu in gleichem Oberflächenzustande befindlich waren, sind die Unterschiede unverkennbar. Es ist also gewifs, dafs, *bei gleicher Gröfse der von der Flüssigkeit benäfsten Metallfläche*, der Uebergangswiderstand *wächst* mit *Abnahme* der Stromstärke.

Der Uebergangswiderstand hängt indefs nicht sowohl von der Stromstärke des gesammten Querschnitts der Flüssigkeit ab, als vielmehr von der in den einzelnen Punkten desselben. Um diefs zu erweisen wurden folgende Versuchsreihen angestellt.

Immer bei voller Kraft der Maschine mafs ich den Uebergangswiderstand erstlich für einen Querschnitt der Flüssigkeit $=1$ Quadratzoll (indem ich nur 1 Zoll hoch Flüssigkeit in die Zellen des Kastens gofs), dann für einen Querschnitt $=3$ Quadratzoll, während zugleich der Draht des Widerstandsmessers um so viel verlängert wurde, dafs in beiden Fällen die Stromstärke des

Digitized by Google

gesammten Querschnitts ohne Einschaltung der Scheidewand dieselbe war. Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine waren die gewöhnlichen. Nur der letzte Versuch wurde mit dem kleinen Thermometer angestellt.

Ohne Scheidewand	Mit Scheidewand.	Uebergangswiderstand für kleinere Stromstärke.	Uebergangswiderstand für gröfsere Stromstärke.
Eisenplatten	**Eisenwand**		
Flüssigkeit: Kochsalzlösung, gesättigt.			
A. Querschnitt = 1. Mefsdraht = 0.			
37 ; 37 ; 38	22,5 ; 22 ; 22	32	
B. Querschnitt = 3. Mefsdraht = 40″.			
38 ; 38	27,5 ; 27,5	20	14
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure*).			
A. Querschnitt = 1. Mefsdraht = 0.			
65 ; 65 ; 65,5 ; 65	50 ; 50 ; 51 ; 50	14	
B. Querschnitt = 3. Mefsdraht = 24″.			
65 ; 65 ; 64,5	54 ; 55 ; 55,5	8	5
Kupferplatten	**Kupferwand**		
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.			
A. Querschnitt = 1. Mefsdraht = 0.			
66,9 ; 67,0 ; 66,6	40,0 ; 41,0 ; 42,0	24	
B. Querschnitt = 3. Mefsdraht = 25″.			
66,1 ; 65,9 ; 67,0	50,0 ; 49,5 ; 49,5	14,5	10,0
Platinplatten	**Platinwand**		
Flüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure.			
A. Querschnitt = 1. Mefsdraht = 0.			
51,5 ; 51 ; 51,6 ; 50,5	13 ; 13,1 ; 13,5 ; 13,6	75	
B, Querschnitt = 3. Mefsdraht = 26″.			
52 ; 53 ; 52	20,5 ; 21,0 ; 22	50	34

*) Immer die mit 12 Th. Wasser.

Digitized by Google

Ohne Scheidewand.	Mit Scheidewand.	Uebergangswiderstand für kleinere Stromstärke.	Uebergangswiderstand für gröfsere Stromstärke.
(Mit dem kleinen Thermometer.)			
A. Querschnitt =1.	Mefsdraht =0.		
35 ; 35 ; 36	10 ; 10 ; 11	80	
B. Querschnitt =3.	Mefsdraht =30″.		
36 ; 36,5	16 ; 16,5 ; 16	50	38

Aus diesen Messungen, zieht man die zusammengehörigen Reihen in Betracht, geht hervor:

1) *Dafs, bei ungleichem Querschnitt der Flüssigkeit* (oder vielmehr ungleicher Gröfse der benäfsten Metallfläche, die indefs hier, eine Seite gerechnet, immer mit dem Querschnitt der Flüssigkeit zusammenfällt), *aber gleicher Gesammtstärke des Stroms in demselben, der Uebergangswiderstand in einem umgekehrten Verhältnifs der Gröfse dieses Querschnitts steht, jedoch bei weitem nicht in dem einfach umgekehrten Verhältnifs, sondern in einem kleineren.*

So war dieser Widerstand an der Platinwand in Schwefelsäure, bei dem Querschnitt *eins* =75 Zoll des Mefsdrahts, bei dem Querschnitt *drei* =50 Zoll, zwar geringer als 75, aber gröfser als $\frac{1}{3}\times 75$ oder 25 Zoll, wie er hätte seyn müssen, wenn er genau im einfach umgekehrten Verhältnifs der Querschnitte stände. Gleiches ergeben die für dasselbe Metall mit dem kleineren Thermometer angestellten Messungen, so wie die übrigen, bei denen allen die Stromstärke, vor der Einschaltung der Scheidewand, für beide Querschnitte gleich oder sehr nahe gleich gemacht worden ist [1]).

1) Eigentlich hätte die Stromstärke *nach* Einschaltung der Scheidewand für beide Querschnitte gleich gemacht werden sollen; indefs wird aus diesem Versäumnifs keine die folgenden Schlüsse erheblich ändernde

Digitized by Google

2) *Dafs, bei gleichem Querschnitt der Flüssigkeit, aber ungleicher Gesammtstärke des Stromes in demselben, der Uebergangswiderstand in einem umgekehrten Verhältnifs zu dieser Stärke steht.*

Um diefs zu zeigen, wurde hier, aus der Tafel S. 518 entlehnt, die letzte Vertical-Kolumne hinzugefügt; sie giebt den Uebergangswiderstand für den Querschnitt *drei* und für den Fall, dafs die Stromstärke nicht durch Einschaltung von Draht geschwächt worden ist. Aus dieser Kolumne, verglichen mit der vorletzten, ersieht man z. B. dafs der Uebergangswiderstand der an der Platinwand in Schwefelsäure bei der ungeschwächten Stromstärke =34 Zoll war, bei der durch 26 Zoll Neusilberdraht geschwächten Stärke dagegen =50 Zoll betrug, obgleich in beiden Fällen der Querschnitt =3 Quadratzoll war. Gleiches ergeben die Messungen am Eisen und Kupfer.

Diese beiden Resultate, von denen das zweite eine unmittelbare Bestätigung des durch die Auflegung der Eisenstäbe erhaltenen ist [1]), dienen einander zur gegen-

Verschiedenheit entspringen. — Uebrigens ist klar, dafs die in der Tafel, S. 518, für zweierlei Querschnitte gegebenen Resultate, nichts mit dem obigen Satz zu schaffen haben, da dort mit der Vergröfserung des Querschnitts zugleich eine Erhöhung der Gesammtstärke des Stromes eintrat.

Bei allen zuvor angeführten Versuchen hatte die Scheidewand oder der Zwischenbogen gleiche Fläche wie die Leitplatten. Ich habe ein Paar Versuche angestellt, bei denen diese Gleichheit nicht existirte, ohne dafs dadurch die Gesammtstärke des Stroms geändert werden konnte. Ich tauchte nämlich von den vier Platten des Halters (S. 519) einmal *b* und *c* einen halben Zoll, *a* und *d* zwei Zoll tief in die Flüssigkeit, und das andere Mal *b* und *c* zwei Zoll, *a* und *d* einen halben Zoll. Im letzteren Fall war die Erwärmung etwas stärker, doch so wenig, dafs ich den Unterschied nur als zufällig, und in Wahrheit als Null zu betrachten geneigt bin.

1) Dasselbe Resultat ergiebt sich, mehr oder minder deutlich, aus allen bisher angeführten Messungen, wenn man aus den ohne und mit Zwischenwand beobachteten Erwärmungen den durch diese Wand erzeugten [illegible]angswiderstand nach der Tafel, S. 527 (Anmerk.) berechnet,

Digitized by Google

seitigen Stütze. Sie entspringen aus einer gemeinschaftlichen Ursache, daraus nämlich, *dafs der Uebergangswiderstand an den einzelnen Punkten des Querschnitts der Flüssigkeit oder der benäfsten Metallfläche in einem umgekehrten Verhältnifs steht zur Stromstärke in diesen Punkten.*

Für das zweite Resultat leuchtet diefs ohne Weiteres ein; denn wenn, bei gleichbleibendem Querschnitt, die Gesammtstärke des Stroms verändert wird, ändert sich nothwendig die Stromstärke an den einzelnen Punkten des Querschnitts in gleichem Verhältnifs, und so wie jene auf den Uebergangswiderstand einwirkt, mufs es also auch diese.

Was andererseits das erste Resultat betrifft, so ist leicht zu erweisen, dafs wenn, bei gleicher Gesammtstärke des Stroms, die Gesammtwiderstände zweier Querschnitte sich genau umgekehrt verhielten wie die Gröfse dieser Querschnitte, alsdann die Widerstände an den einzelnen

und damit den wirklich gemessenen Uebergangswiderstand vergleicht. Ganz in der Regel findet man letzteren kleiner als den berechneten, aus dem Grunde, weil die Schwächung des Stroms, welche durch Einschaltung der Scheidewand herbeigeführt ward, den Uebergangswiderstand an den Leitplatten vergröfserte.

So betrug, nach Tafel S. 518, beim Platin in Schwefelsäure, für den Querschnitt *drei*, die Erwärmung ohne die Wand im Mitte 110°,6, mit derselben 45°,5. Der letzteren entspricht, nach Tafel S. 527 (Anmerk.), ein Widerstand =59,4 Zoll, der ersteren einer =18,1 Zoll. Der Widerstand an der *Scheidewand* würde also hienach 59,4 — 18,1 = 41,3 Zoll betragen haben. Die gemessene Gröfse *dieses* Widerstandes war aber nur =34 Zoll, wie aus erstgenannter Tafel zu ersehen. Mithin war der Widerstand an den *Leitplatten* nicht constant geblieben, sondern mit der Schwächung des Stroms gewachsen.

Die aus dieser Ursache entspringende Veränderlichkeit des Uebergangswiderstands der Leitplatten hat indefs, wie man leicht ersieht, auf die Messung des Uebergangswiderstands der Scheidewand (oder des Zwischenbogens) keinen Einfluls, da dabei nur letzterer Widerstand durch einen anderen von gleicher Gröfse, d. h. durch eine gewisse Drahtlänge, ersetzt ward.

Digitized by Google

Punkten der Querschnitte unabhängig wären von den Stromstärken in diesen Punkten.

Gesetzt man habe zwei parallelepipedische Leiter von gleicher Länge, aber ungleichem Querschnitt zugleich in einen und denselben Strom eingeschaltet. Dann wird die Gesammtstärke in den Querschnitten beider Leiter gleich seyn, die Stärke in den einzelnen Punkten der Querschnitte oder die Dichtigkeit des Stroms (wie Hr. Vorsselman de Heer sagt) sich aber umgekehrt verhalten wie die Querschnitte. Seyen nun s, s' die Querschnitte, W, W' die Gesammtwiderstände in denselben, und w, w' die Widerstände an deren Punkten. Da letztere Widerstände an allen Punkten eines und desselben Querschnitts gleich sind, so hat man:

$$w = Ws \quad ; \quad w' = W's'.$$

Hätte man nun auch genau:

$$Ws = W's',$$

so wäre:

$$w = w',$$

d. h. die Widerstände an den einzelnen Punkten der Querschnitte, gleichviel welche Gröfse diese hätten, wären einander gleich, folglich unabhängig von den Stromstärken in diesen Punkten.

Bei den metallischen Leitern ist $Ws = W's'$, und dieſs ist ein Beweis oder eine Folge davon, daſs der Widerstand der Metalle unabhängig ist von der Stromstärke.

Bei dem Uebergangswiderstand, der gewissermafsen den Widerstand eines Leiters ohne Länge vorstellt, ist aber $Ws \lesseqgtr W's'$, und daraus geht hervor, dafs er in den einzelnen Punkten des Querschnitts der Flüssigkeit oder der benäfsten Metallfläche von der Stromstärke daselbst bedingt wird, wie die Erfahrung zeigt, in einem umgekehrten Verhältnifs zu derselben steht.

Nach Allem diesen kann die Abhängigkeit des Uebergangswiderstands von der Stromstärke überhaupt wohl keinem Zweifel mehr unterliegen. Auch ist klar, dafs,

Digitized by Google

so wie dieser Widerstand mit sinkender Stromstärke zunimmt, er mit steigender abnehmen mufs. Es wäre sogar nicht unmöglich, dafs er bei sehr grofser Stromstärke ganz verschwände oder unmerklich würde. Mir ist es jedoch nicht gelungen, ihn bei denjenigen Stromstärken, die noch eine einigermafsen sichere Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit des Ankers und eine zuverlässige Beobachtung des Lufthermometers erlaubten, verschwinden zu sehen.

Bei $22\frac{1}{2}$ Rotationen des Ankers in einer Secunde, 15 Secunden lang unterhalten, bekam ich am kleineren Thermometer unter den für Tafel S. 517 angezeigten Umständen, in verdünnter Schwefelsäure (1 : 12), mit Eisenplatten für sich 141° und 142°, nach Einschaltung einer Eisenwand 130° und 131°.

Späterhin habe ich, unterstützt von einem Gehülfen, einen ähnlichen Versuch in den Glaskasten mit Kupferbogen und der schwach verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) angestellt, im Ganzen unter den S. 519 erwähnten Umständen. Der Anker machte 30 Rotationen in einer Secunde, wurde aber nur 5 Secunden lang in Bewegung erhalten, da sonst, wegen der grofsen Stärke des Stroms, die Zeigersäule zum Thermometer hinausgetrieben worden wäre, ungeachtet das gröfsere Instrument angewandt wurde. Die Erwärmung betrug:

Ohne Zwischenbogen: 106° ; 104° ; 105°
Mit Zwischenbogen 85° ; 86° ; 84°

Das Daseyn des Uebergangswiderstands gab sich also auch bei dieser so bedeutenden Stromstärke noch ganz unzweideutig zu erkennen. Die Gröfse desselben würde etwa 10 Zoll des Mefsdrahts betragen; doch kann dieser Werth nur für sehr angenähert gelten, da die Ablesung des Thermometers bei so raschem Gange der Zeigersäule grofse Schwierigkeiten hat, nicht minder wie die genaue Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit des Ankers.

Digitized by Google

4) *Temperatur der Flüssigkeit und der darin gestellten Metalle.* — Alle bisher angeführten Messungen wurden bei einer mittleren Zimmerwärme von 13° bis 14° R. angestellt. Es mufste sich nun wohl fragen: welchen Einflufs die Temperatur auf den Uebergangswiderstand ausübe?

Zur Beantwortung dieser Frage leitete ich, ohne von Zwischenwänden oder Zwischenbogen Gebrauch zu machen, den Strom mittelst Platten, bald von Kupfer, bald von Platin durch die stark verdünnte Schwefelsäure (1 : 12) und gab dieser abwechselnd die gewöhnliche Temperatur von 13° bis 14°, und eine höhere von 60° bis 70° R. In beiden Fällen betrug der Abstand der Platten $4\frac{5}{12}$ Par. Lin. und die eingetauchte Fläche derselben 3 Quadratzoll; der Strom wurde 15 Secunden lang unterhalten, mit 15 Umkehrungen in einer Secunde; auch waren, um seine Intensität zu mäfsigen, aufser den beständigen Verbindungsdrähten 20 Zoll Mefsdraht in die Kette eingeschaltet. So gab das gröfsere Thermometer folgende Erwärmung:

Temp. der Flüssigk.	Platin.	Kupfer.
13° bis 14° R.	74°,8 ; 74°,3 ; 73°,5	76° ; 78° ; 79°
60° bis 70° R.	109°,5 ; 110° ; 110°,0	93° ; 95° ; 94°

Der Widerstand des Systems nahm also mit steigender Temperatur sehr bedeutend ab. Diese Abnahme kann nun freilich nicht allein auf Rechnung einer Verringerung des Uebergangswiderstands gesetzt werden, indem auch der Widerstand der Flüssigkeit eine Schwächung erlitten haben konnte: dafs sie dennoch aber zum gröfsten Theil aus der ersteren Ursache entspringe, wird aus Folgendem erhellen.

Nach der Tafel S. 527 (Anmerk.) entspricht der Unterschied der Werthe 109°,8 und 74°,2, welche, im Mittel, mit den Platinplatten in der heifsen und kalten

Digitized by Google

Schwefelsäure beobachtet wurden, dem Widerstande von beinahe 17 Zoll des neusilbernen Messingdrahts.

Andererseits habe ich den Leitungswiderstand der angewandten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt, indem ich das Steigen des Thermometers bei Anwendung sowohl von Platin- als von Kupferplatten, einmal für deren gewöhnlichen Abstand von $13\frac{1}{4}$ Par. Lin. und das andere Mal für ein Drittel dieses Abstandes beobachtete, und dann, im letzteren Fall, die Verkürzung der Flüssigkeit durch eine Verlängerung des Mefsdrahts ersetzte, bis wieder dieselbe Angabe erhalten wurde. Hiedurch ergab sich, dafs die angewandte Schwefelsäure, bei $4\frac{5}{12}$ Lin. Länge und 3 Quadratzoll Querschnitt, d. h. den Dimensionen, die sie bei den vorhin angeführten Versuchen besafs, in gewöhnlicher Temperatur einen Widerstand leistete, der dem von 3 Zoll des neusilbernen Mefsdrahts gleich kam.

Die vorhin, bei einer Temperatur-Erhöhung von 46° bis 56° R. beobachtete Abnahme des Widerstands in dem System betrug 17 Zoll. Wenn nun also auch dabei der Leitungswiderstand der Flüssigkeit gänzlich Null geworden wäre, — eine Voraussetzung, die gegen alle Wahrscheinlichkeit ist, — so würden dennoch für die Verringerung des Uebergangswiderstands 14 Zoll Neusilberdraht übrig bleiben.

In Wahrheit war aber diese Verringerung noch bedeutender. Denn eine, wiewohl nur angenäherte Messung des Leitungswiderstands der Schwefelsäure bei 60° bis 70° R., nach dem angedeuteten Verfahren unternommen, gab für denselben bei dieser Temperatur den Werth $2\frac{1}{3}$ Zoll. Der Widerstand der Flüssigkeit hatte sich also durch die angeführte Temperatur-Erhöhung nur um $\frac{2}{3}$ Zoll verringert, und folglich kommen $16\frac{1}{3}$ Zoll auf die Verminderung des Uebergangswiderstands.

Wenn also auch das vorhin beobachtete Resultat nur ein zusammengesetztes war, nicht allein wegen gleich-

Digitized by Google

zeitiger Aenderung des Widerstands der Flüssigkeit, sondern auch wegen Erhöhung der Stromstärke [1]), so ist doch durch dasselbe *die Abnahme des Uebergangswiderstands mit steigender Temperatur unzweifelhaft festgestellt.*

Der eben erörterte Gegenstand forderte gewissermafsen auf, den Widerstand der Flüssigkeiten in seiner Beziehung zur Temperatur und zur Stromstärke näher zu untersuchen, da hierüber nur ungewisse Angaben vorhanden sind. Die Betrachtung jedoch, dafs eine solche Untersuchung mit Hülfe der Magnetnadel ungleich genauer durchzuführen sey, bewog mich davon abzustehen und sie einer künftigen Abhandlung vorzubehalten.

Dagegen schien es mir von Interesse, nachzusehen, in wiefern der Uebergangswiderstand mit einer anderen Erscheinung im Zusammenhange stehe. Wenn Wasser oder eine andere verdampfbare Flüssigkeit auf eine stark erhitzte oder gar glühende, saubere Metallfläche getröpfelt wird, so breitet sich dieselbe bekanntlich nicht aus, sondern ballt sich zu einem Kügelchen zusammen, das, langsam verdunstend, eine geraume Zeit auf der heifsen Metallfläche herumtanzt. Es ist der bekannte, nach Leidenfrost benannte Versuch.

1) Um die Beziehung des Uebergangswiderstands zu der Temperatur ganz rein zu erhalten, ist klar, dafs sie für eine gleiche Intensität des Stroms aufgesucht werden mufs, da eine Erhöhung dieser Intensität schon bei unveränderter Temperatur eine Verringerung des Uebergangswiderstands zur Folge hat. Das S. 529 beschriebene Verfahren hätte nun allerdings eine Messung dieser Beziehung bei Gleichheit der Stromstärke erlaubt; allein da es mir hier nur um Feststellung des Hauptsatzes zu thun war, so habe ich eine solche Messung unterlassen, zumal einfache Betrachtungen mittelst der Tafel S. 527 (Anm.) zeigten, dafs die beobachtete Verringerung des Uebergangswiderstands jedenfalls nur zu sehr kleinem Theil der mit Steigerung der Temperatur eintretenden Erhöhung der Stromstärke zugeschrieben werden konnte.

Digitized by Google

Man hat viel darüber gestritten, ob dabei eine wirkliche Berührung zwischen der Flüssigkeit und dem Metall stattfinde, und mancherlei Gründe dafür und dagegen angeführt. Schon vor einigen Jahren schien mir als möchte sich diese Frage wohl auf galvanischem Wege zur Entscheidung bringen lassen, wenn man untersuchte, ob ein elektrischer Strom im Stande sey aus dem Kügelchen in das Metall oder aus diesem in jenes überzugehen.

Ich stellte demnach den Leidenfrost'schen Versuch mit verdünnter Schwefelsäure in einem Platintiegel an, verband den Tiegel mit dem einen Ende eines Galvanometerdrahts und einen schmalen Zinkstreif mit dem andern. Ich konnte dann den Zinkstreif auf einige Zeit in den rotirenden Tropfen der Säure bringen, ohne das Phänomen zu stören. Es wurde dabei eine beträchtliche Menge Zink brausend aufgelöst, aber nie sah ich währenddefs auch nur die geringste Bewegung an der Magnetnadel.

Das Resultat dieses Versuchs war mir schon damals nicht zweifelhaft; allein das Verfahren liefs doch manches zu wünschen übrig. Ich benutzte daher jetzt eine kürzlich von Marchand angegebene Abänderung des Leidenfrost'schen Versuchs, die eine bequemere Beobachtung gewährt.

Ich brachte nämlich in einem Porcellangefäfs eine gröfsere Menge verdünnter Schwefelsäure zum Kochen, stellte in sie eine amalgamirte Zinkplatte, die mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts verbunden war, und tauchte nun rasch auch eine glühende Platinplatte hinein, die an dem anderen Ende desselben Drahts befestigt worden. Sorgt man dafür diese Platte nur so lange eingetaucht zu halten, als sie nicht aus dem Glühen kommt, so hat diefs keine hör- oder sichtbare Wirkung auf die Flüssigkeit. Und eben so negativ ist

Digitized by Google

die galvanische Wirkung. Niemals kommt dabei die Galvanometernadel in die leiseste Schwankung.

Es ist also gewifs, dafs unter diesen Umständen die Kette nicht geschlossen ist. — Indefs wird bei diesem Versuch immer nur das *negative* Metall in den Zustand des Glühens versetzt, und es wäre nicht unmöglich, dafs hier eine solche einseitige Leitungsfähigkeit stattfände, wie sie vor langer Zeit von Erman unter dem Namen der Unipolarität und neuerdings von Andrews an Flammen beobachtet worden ist [1]). Daher wurde der Versuch folgendermafsen abgeändert.

Ich versah die Saxton'sche Maschine mit einem der früher von mir beschriebenen Inversoren [2]), so dafs ihr Strom eine stäte Richtung bekam, verband nun den einen ihrer Pole geradezu mit dem Galvanometer, und den andern mit einer Platinplatte, die, innerhalb des Porcellangefäfses, in verdünnter Schwefelsäure stand, während eine zweite Platinplatte mit dem anderen Ende des Galvanometerdrahts verbunden war.

Jetzt wurde die Säure zum Sieden und die zweite Platinplatte über einer Weingeistlampe zum Glühen gebracht, und, wenn beides erreicht war, die Maschine bald in diesem, bald in jenem Sinn gedreht. Bei Eintauchung der glühenden Platte in die Säure mufste es sich nun ausweisen, ob das System überhaupt einen elektrischen Strom zu leiten vermögte.

Wiewohl nun die Maschine mit bedeutender Schnelligkeit gedreht wurde, und dadurch der glühenden Platte Gelegenheit gegeben war, bald als positiver, bald als negativer Pol aufzutreten, so zeigte sie sich doch gänzlich wirkungslos. In beiden Fällen kam nicht die geringste Spur von einem Strom zu Stande. Ich habe diesen Versuch mehrmals in Gemeinschaft mit meinem Freunde

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 310.

2) Annalen, Bd. XXXXV S. 396.

Digitized by Google

Wilhelm Weber wiederholt, aber immer mit demselben negativen Erfolg.

Alle diese Versuche nöthigen also zu dem Schlufs, dafs unter den Umständen, die das Leidenfrost'sche Phänomen bedingen, eine wirkliche Isolation zwischen der Flüssigkeit und dem heifsen Metall besteht. Und diese Isolation möchte wohl am naturgemäfsesten auf den Mangel einer unmittelbaren Berührung zurückzuführen seyn, keinesweges aber auf eine besondere Stärke des Uebergangswiderstands, da dieser, wenigstens zwischen Körpern von gleicher Temperatur, mit Steigerung dieser Temperatur verringert wird.

Zusatz. Ueber den fraglichen Uebergangswiderstand zwischen metallischen Leitern.

De la Rive, in seiner Abhandlung über die magneto-elektrischen Ströme von abwechselnd entgegengesetzter Richtung, behauptet, dafs diese Ströme eine Reihe abwechselnder Metalle desto *leichter* durchlaufen, je gröfser, bei gleicher Gesammtlänge eines jeden Metalls, die Zahl der Abwechslungen ist [1]). *Ein* halbes Meter Kupferdraht gelöthet an *ein* halbes Meter Eisendraht, in die magneto-elektrische Kette eingeschaltet, gab ihm an dem ebenfalls in der Kette befindlichen Bréguet'schen Thermometer eine Erwärmung von 75°. *Zwei* Viertelmeter Kupferdraht abwechselnd gelöthet an *zwei* Viertelmeter Eisendraht, gaben 76°. *Vier* Achtelmeter Kupferdraht, abwechselnd gelöthet an *vier* Achtelmeter Eisendraht, gaben 77°.

Nach De la Rive würde also der magneto-elektrische Strom, wenn er aus einem Metall in ein anderes übergeht, gleichsam einen *negativen* Widerstand erfahren. Er betrachtet dieſs als eine der specifischen Verschiedenheiten der magneto-elektrischen Ströme, wenigstens der hin- und hergehenden, von den Volta'schen.

1) Annalen, Bd. XXXXV S. 172.

Digitized by Google

Das Sonderbare, allen Analogien Widersprechende dieses Resultats hat mich veranlafst, dasselbe einer Prüfung zu unterwerfen, und zwar mittelst folgender Vorrichtung.

Man denke sich zwei cylindrische Stäbe, jeden zwei Fufs lang und eine Pariser Linie dick. Beide sind aus gleichen Längen von *Neusilber* und *Eisen* zusammengesetzt, jedoch mit der Verschiedenheit, dafs bei dem einen 12 Zoll Neusilber in einem Stück gelöthet sind an 12 Zoll Eisen in einem Stück; während bei dem anderen 12 Stücke Neusilber von einem Zoll mit 12 Stücken Eisen von einem Zoll durch Löthung in abwechselnder Verbindung stehen. Der erstere Stab enthält also nur *eine* Abwechslung, der letztere dagegen *drei und zwanzig*, während bei beiden die Gesammtlänge eines jeden Metalls dieselbe ist.

Diese Stäbe brachte ich nun abwechselnd in die magneto-elektrische Kette, nachdem noch jedesmal, zur Mäfsigung der Stromstärke, 30 Zoll des neusilbernen Mefsdrahts eingeschaltet worden, und beobachtete dann für die gewöhnliche Dauer und Geschwindigkeit der Rotation der Maschine (15 Secunden, mit 15 Umdrehungen in 1 Secunde) die Erwärmung am gröfseren Luftthermometer. Die Resultate waren folgende. Es gab der

Stab mit *einer* Abwechsl. im Mittel aus 10 Vers.	84°,35
- - 23 - - - - - 8 -	84 ,24
Unterschied	0°,11

Bei einer geringeren Stromstärke, durch Einschaltung von 50 Zoll des Mefsdrahts hervorgebracht gab der

Stab mit *einer* Abwechsl., im Mittel aus 3 Vers.	55°,31
- - 23 - - - - - -	54 ,93
Unterschied	0°,38

In beiden Fällen gab also der Stab mit *einer* Abwechslung eine etwas stärkere Erwärmung als der mit

Digitized by Google

23, und daraus würde folgen, dafs der letztere einen etwas gröfseren Widerstand darbot.

Diefs Resultat würde ganz dem analog seyn, was bei Metallen in Flüssigkeiten beobachtet ist. Ich will es auch nicht entschieden verwerfen; in Betracht jedoch, dafs die einzelnen Messungen um $\pm 1^{\circ},0$ vom Mittel abwichen, und dafs dieser Mittelwerth bei einer so bedeutenden Zahl von Abwechslungen der Metalle nur höchstens $0^{\circ},4$ für beide Stäbe verschieden war, halte ich den Schlufs für viel begründeter, *dafs beide Stäbe einen gleichen Widerstand darboten, also ein Uebergangswiderstand zwischen Metallen nicht existirt.* Jedenfalls halte ich mich aber für überzeugt, dafs das Daseyn eines negativen Widerstands dieser Art durch obige Versuche genügend widerlegt sey.

Zu diesen Versuchen wurden *Neusilber* und *Eisen* in abwechselnder Verbindung angewandt, weil diese Substanzen an ihren Berührungspunkten eine bedeutende thermo-elektromotorische Kraft zu entwickeln vermögen. Zwar kann hier wegen des stäten Wechsels der Richtung des magneto-elektrischen Stroms diese Kraft nicht zur Wirksamkeit kommen, und thermo-elektrische Gegenströme erregen, wie sie Peltier durch galvanische Ströme zuerst hervorgebracht hat [1]). Allein es war doch zu vermuthen, dafs, wenn überhaupt zwischen Metallen ein Uebergangswiderstand stattfinden könne, dieser dort am ersten auftreten werde, wo auch die Möglichkeit einer beträchtlichen thermo-elektromotorischen Kraft gegeben ist. Die mitgetheilten Versuche beweisen, dafs, wenigstens so lange diese Kraft nicht in Wirksamkeit tritt, auch kein Uebergangswiderstand vorhanden ist.

Endlich habe ich auch versucht, ob zwischen *Flüssigkeiten* ein Uebergangswiderstand vorhanden sey, bin indefs bis jetzt noch zu keinem entscheidenden Resultat gelangt. Die Untersuchung hat eine eigenthümliche

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 324.

Digitized by Google

Schwierigkeit, indem man der als Scheidewand eingeschalteten Flüssigkeitsschicht immer eine beträchtliche Dicke zu geben gezwungen ist, und hiedurch der Leitungswiderstand derselben einen beträchtlichen Einfluſs erlangt. Sollen die Versuche die gröſste Einfachheit haben, so müssen beide Flüssigkeiten, die man anwendet, ein gleiches Leitungsvermögen besitzen; und selbst dann wirkt noch die als Trennmittel der beiden Flüssigkeiten anzuwendende thierische Blase störend, da diese, wie ich mich direct durch Versuche überzeugte, einen gewissen Widerstand darbietet.

Schluſsbetrachtung.

Aus der Gesammtheit der hier mitgetheilten Versuche und gestützt auf die Richtigkeit dessen, was über die Abwesenheit der Polarisation bei ihnen auf S. 405 gesagt worden ist, halte ich mich zu folgenden Schlüssen berechtigt.

1) Es giebt unzweifelhaft einen von der Elektricitätsleitung im Innern der Körper unabhängigen Uebergangswiderstand an der Gränzfläche starrer und flüssiger Leiter, und dieser tritt nicht erst im Laufe der Wirkung des elektrischen Stroms auf, sondern ist schon vom ersten Anbeginn desselben da.

2) Dieser Widerstand ist verschieden nach der Natur der Flüssigkeit und des dieselbe berührenden Metalls.

3) Derselbe wird in hohem Maafse von der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls bedingt.

4) Er ist eine Function der Stromstärke in den einzelnen Punkten der Gränzfläche zwischen starren und flüssigen Leitern, desto gröfser, je schwächer diese ist. Eben deshalb steht er, bei gleicher Gesammtstärke des Stroms in der Gränzfläche, nicht im einfach umgekehrten Verhältnifs der Gröfse dieser Fläche, sondern in einem kleineren.

5) Nimmt er mit steigender Temperatur ab.

6)

Digitized by Google

6) Zwischen Metallen ist kein Uebergangswiderstand vorhanden.

Diese Resultate, deren Bestimmtheit, bei vielfacher Wiederholung und Abänderung der Versuche, nicht anstehen läfst die Angaben des Hrn. De la Rive als unrichtig zu bezeichnen, sind andererseits nur Bestätigungen (und, in einzelnen Punkten, Berichtigungen und Erweiterungen) der von Fechner aufgestellten Sätze; aber sie haben vor diesen den wesentlichen Vorzug, dafs sie nicht aus verwickelten Erscheinungen durch Rechnung abgeleitet, sondern unmittelbar beobachtet sind, frei von den störenden Einflüssen der Polarisation.

Woher der fast überall directe Widerspruch zwischen Hrn. De la Rive und mir, vermag ich nicht mit Bestimmtheit anzugeben [1]). In dem von mir angewand-

1) Vielleicht, dafs er aus der verschiedenen Art, die Erwärmung zu beobachten, entsprungen ist. Hr. De la Rive bedient sich dazu entweder eines Bréguet'schen Metallthermometers oder eines gerade ausgespannten Platindrahts, welcher einen hebelförmigen Zeiger bewegen kann, und, wie die Feder des Thermometers, einen Theil der Kette ausmacht (Ann. Bd. XXXX S. 379). Abgesehen von der schon von Lenz (Ann. Bd. XXXXVIII S. 388) bezeichneten Möglichkeit einer Fehlweisung des ersten Instruments, als Folge davon, dafs der Strom die drei Metalle der Feder ungleich erwärmt, herrscht zwischen beiden Methoden und dem Gebrauch des Luftthermometers noch ein wesentlicher Unterschied, der vielleicht nicht ohne Einfluſs auf die Resultate ist. Bei den ersteren wird nämlich von der dem Leiter zugeführten Wärme derjenige Antheil beobachtet, *welchen er behält*, bei dem letzteren dagegen der, *welchen er verliert*. Bei höheren Temperaturen ist der letztere Antheil offenbar gröfser als der erstere, und daher steigen wohl, wenn die Erwärmung einen gewissen Punkt erreicht hat, die metallenen Instrumente im Allgemeinen weniger als das Luftthermometer. Freilich behält auch das Luftthermometer nicht alle ihm von dem eingeschlossenen Platindraht zugeführte Wärme, und wenn man es eine zu lange Zeit dem Strome aussetzt, kommt es auf einen stationären (oder genauer, wegen der periodischen Stärke des Stromes, oscillatorischen) Stand, indem es dann eben so viel Wärme verliert als empfängt. Bei den von mir gemachten Beobachtungen war aber die Dauer des Stroms stets so

Digitized by Google

ten Verfahren kann ich keine Fehlerquelle erblicken, und was die Beobachtungen selbst betrifft, so bin ich gewifs, mich nicht geirrt zu haben, wenn ich mich auch nicht auf das Urtheil competenter Augenzeugen berufen könnte. Wer dennoch an ihrer Richtigkeit Zweifel hegen sollte, den kann ich nur auffordern, dieselben in der beschriebenen Weise zu wiederholen.

Ich habe übrigens bei dieser Untersuchung blofs die Absicht gehabt, den Uebergangswiderstand als Thatsache festzustellen. Woraus er entstehe, und wie er mit der Polarisation zusammenhange — diese Fragen mögen für jetzt unerörtert bleiben. Eben so lasse ich es hier unentschieden, ob und in wie weit der Uebergangswiderstand durch gleichzeitige Polarisation abgeändert werde,

gewählt, dafs das Instrument noch sehr weit von diesem stationären Stand entfernt blieb, und einen raschen Gang zum Steigen behielt.

Um künftigen Erörterungen zuvorzukommen, möge hier noch eine Schlufsbemerkung verstattet seyn. Vor einigen Monaten habe ich Gelegenheit gehabt Hrn. De la Rive die Hauptresultate meiner Untersuchung brieflich mitzutheilen. Ich bin indefs nicht so glücklich gewesen, dieselben anerkannt zu sehen. Nach wie vor besteht Hr. De la Rive auf der Richtigkeit seiner Beobachtungen, und führt als Bedingnisse zum Gelingen derselben an: 1) dafs der Strom sehr stark sey, und 2) dafs an der Oberfläche des Zwischenmetalls keine Bläschen haften. Darauf kann ich nur erwidern, dafs sich mir, zur Wahrnehmung des Uebergangswiderstands, gar keine besonderen Umstände oder Kunstgriffe als nothwendig erwiesen haben. Ich habe ihn bei schwachen und bei starken Strömen mit gleicher Deutlichkeit beobachtet, es mochten Bläschen an der Zwischenplatte haften oder nicht. An Platinplatten, die keine Spur von Bläschen sehen liefsen, war er sehr bedeutend; bei Eisen in Schwefelsäure, einem Fall, wo das Metall ganz mit Bläschen bekleidet ist, war er dagegen sehr gering, wiewohl er vermuthlich ohne diese Bläschen noch geringer gewesen wäre. Selbst wenn der Uebergangswiderstand bei sehr grofser Stromstärke verschwände, würde daraus doch kein Beweis gegen das Daseyn desselben zu entnehmen seyn. Ein sehr dicker Draht, von einem sehr schwachen Strom durchlaufen, zeigt keine nachweisbare Temperatur-Erhöhung. Wer möchte aber darum wohl die thermische Wirkung der elektrischen Ströme bestreiten wollen? —

Digitized by Google

wiewohl diefs zu wissen für die richtige Uebertragung der oben genannten Resultate auf die Vorgänge in der Volta'schen Säule nothwendig ist. Nur eine Bemerkung will ich mir noch erlauben, die nämlich, dafs falls es gegründet ist, dafs die Polarisation in einem geraden Verhältnifs zur Stromstärke steht, damit ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen ihr und dem Uebergangswiderstand gegeben seyn würde.

X. *Sechszehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;* *von Michael Faraday.*

(Schlufs von S. 177.)

1853) Ich schritt nun zum Gebrauche einer ganz anderen Flüssigkeit, nämlich *Kalilösung*, die schon von De la Rive mit Eisen und Platin angewandt wurde, und im concentrirten Zustande so gut leitet, dafs selbst ein Thermostrom durchgeht (1819), mithin vollkommen hinreicht einen Contactstrom nachzuweisen, wenn ein solcher existirt.

1854) Dennoch, wenn eine starke Lösung dieser Substanz mit Silber und Platin (Körpern, die bei Verknüpfung mit Salpetersäure oder Salzsäure hinreichend von einander abweichen) wie in den früheren Fällen angeordnet wurde, entstand nur ein sehr schwacher Strom, so dafs die Galvanometernadel fast auf Null verblieb. Der Contact dieser Metalle schien also keinen merklichen Strom zu erzeugen, und zwar deshalb, wie ich fest überzeugt bin, weil in solchem Contact keine elektromotorische Kraft existirt. Wurde der Contact gegen eine sehr schwache chemische Wirkung vertauscht, namentlich gegen die, welche aus der Einschaltung eines mit

Digitized by Google

verdünnter Salpetersäure (1831) benetzten Stückchens Papier hervorging, so entstand ein Strom. So erzeugte denn auch hier eine kleine chemische Action, ohne Contact, einen Strom, während ohne chemische Action mit Metall-Contact keiner entstand.

1855) Eisen oder Nickel, in dieser starken Kalilösung mit Platin verbunden, war positiv. Der entstandene Strom nahm aber schnell ab, und nach einer Stunde war er sehr schwach. Nach Aufhebung des Metallcontacts bei x (Fig. 4 Taf. III) und Anbringung einer schwachen chemischen Action daselbst, z. B. mittelst verdünnter Salpetersäure, kam ein von der letzteren erzeugter Strom zum Vorschein. Die Fälle sind also den zuvor erwähnten (1849 etc.) analog, und zeigen wie wenig der Contact für sich vermag, da die vereinte Wirkung des Contacts zwischen Eisen und Platin, und der chemischen Action zwischen Kali und Eisen sehr klein war im Vergleich zu der dagegengesetzten chemischen Action der verdünnten Salpetersäure.

1856) Statt der starken Kalilösung wurde eine weit schwächere angewandt, bestehend aus 1 Vol. der starken und 6 Vol. Wasser; allein das Resultat mit Silber und Platin war dasselbe. So lange der bloſse Contact vorhanden war, entstand kein Strom, so wie aber an seine Stelle eine kleine chemische Action gesetzt wurde (1831), wurde unmittelbar ein Strom erzeugt.

1857) Eisen und Nickel mit Platin in der schwachen Lösung, brachten ähnliche Resultate hervor, ausgenommen, daſs der positive Zustand dieser Metalle etwas bleibender war als in der starken Lösung. Doch war er auſser allem Verhältniſs klein gegen den, welchen man nach den Contact-Theorie hätte erwarten sollen.

1858) So ergaben sich demnach die Contacte von Metallen und anderen gut leitenden starren Körpern höchst

Digitized by Google

unwirksam in Hervorbringung eines Stroms, es mochte Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, wäfsrige salpetrige Säure, Salpetersäure oder ein Gemisch von diesen Säuren der dritte oder flüssige Körper in der Kette seyn. Alle beim Schwefelkalium (1833) angeführten Argumente rücksichtlich der Unwirksamkeit der Contacte von Körpern, die zwischen den beiden hauptsächlichen starren Substanzen eingeschaltet wurden, finden überdiefs ihre Anwendung hier beim Kali, wie sie es auch thun in jedem Fall einer leitenden Kette, wo die eingeschaltete Flüssigkeit ohne chemische Action ist und kein Strom erzeugt wird. Liefse sich ein Fall aufweisen, in welchem die eingeschaltete Flüssigkeit, bei hinlänglich guter Leitung, ohne Wirkung ist, und doch ein Strom erzeugt wird, dann in der That würde die Contacttheorie einen Beweis zu ihrem Gunsten erlangen, welcher, so weit ich einzusehen vermag, nicht widerlegt werden könnte. Ich habe ängstlich nach einem solchen Falle gesucht, aber keinen finden gekonnt (1798).

1859) Das Argument ist nun in dem geeigneten Zustand zur Wiederaufnahme des zuvor erwähnten (1835. 1844) wichtigen Punkts, welcher, wenn er mit Wahrheit von einem Vertheidiger der Contacttheorie vorgebracht werden könnte, die Kraft der obigen experimentellen Resultate völlig vernichten würde, obwohl er diese Theorie nicht in den Stand setzt, einen Grund für die Thätigkeit der Säule und die Existenz eines Stroms in derselben anzugeben; — welcher aber, wenn er falsch ist, die Contacttheorie ganz wehrlos und unbegründet lassen würde.

1860) Ein Anhänger der Contacttheorie kann sagen, dafs die verschiedenen leitenden Substanzen, die in vorstehenden Versuchen angewandt wurden, den Metallen gleich seyen, d. h. dafs sie an ihren Berührungs-

Digitized

punkten mit den Metallen und andern zur Schliefsung der Kette angewandten starren Leitern eine elektromotorische Kraft entwickeln, dafs diese aber an jeder Contactstelle eine so abgemessene (*consistent*) Stärke habe, dafs die Summe der Kräfte in einer geschlossenen Kette Null sey (1809). Die Wirkungen der Contacte seyen elektromotorische Spannungswirkungen (*tense electromotive actions*), allein aufgewogene, und so könne kein Strom entstehen. Allein wo ist eine Erfahrung zur Stütze dieser Behauptung? Wo sind die gemessenen elektromotorischen Resultate, die diefs beweisen (1808)? Ich glaube, es giebt keine.

1861) Die Contacttheorie nimmt an, dafs der blofse Contact von verschiedenartigen Substanzen elektromotorische Kräfte entwickle, und überdiefs, dafs zwischen Metallen und flüssigen Leitern ein Unterschied bestehe (1810), ohne welche Annahme die Theorie den Strom in der Volta'schen Säule nicht erklären kann; denn während vorausgesetzt wird, dafs in einer ganz metallischen Kette die Contacteffecte immer vollständig aufgewogen werden, wird auch angenommen, dafs die Contacteffecte der Elektrolyte oder eingeschalteten Flüssigkeiten mit den Metallen sich nicht aufheben, sondern so entfernt von jeder Art von Gleichgewicht bleiben, dafs kräftige Ströme, selbst die kräftigsten einer Volta'schen Säule entstehen können. Wenn dem so ist, warum macht aber denn die Schwefelkaliumlösung eine Ausnahme? Sie hat keine Aehnlichkeit mit Metallen; sie scheint nicht ohne Zersetzung zu leiten; sie ist ein vortrefflicher Elektrolyt, und in gewissen Fällen (1880) ein vortrefflicher *erregender* Elektrolyt, welcher, wenn er chemisch wirkt, die kräftigsten Ströme erzeugt; in allen diesen Punkten ist sie den Metallen ganz unähnlich, und in ihrer Wirkung ähnlich den sauren oder salzigen Leitern, die man gewöhnlich anwendet. Wie kann man denn, ohne einen einzigen directen Versuch, und blofs um die Gründe der

Digitized by Google

Gegner zu vereiteln, sich die Voraussetzung erlauben, dafs sie ihren Platz unter den Elektrolyten verlasse und mit den Metallen in eine Klasse komme; und zwar in einem Punkte, der, selbst bei diesen, eine reine Annahme ist (1809).

1862) Es ist aber nicht allein das Schwefelkalium, dem man dieses Vorrecht einräumen müfste; es müfste auch ausgedehnt werden auf die salpetrige Säure (1843. 1847), auf die Salpetersäure (1849 etc.) und selbst auf Kalilösung (1854); alle diese gehören zur Klasse der Elektrolyte, und zeigen doch keine Ströme in Ketten, wo sie nicht chemisch wirken. Dieselbe Ausnahme mufs ferner für *schwache Lösungen* von Schwefelkalium (1842) und Aetzkali (1856) gemacht werden; denn sie zeigen gleiche Erscheinungen wie die stärkeren Lösungen. Und wenn die Contacttheoristen sie für diese schwache Lösungen in Anspruch nehmen, wie wollen sie es denn mit der schwachen Salpetersäure machen, welche der starken in ihrer Wirkung auf Eisen nicht ähnlich ist (1977) sondern einen kraftvollen Strom erzeugt.

1863) Der Anhänger der chemischen Theorie wird von keiner dieser Schwierigkeiten behelligt; denn erstlich prüft er durch einen einfachen directen Versuch, ob eine der beiden gegebenen Substanzen in der Kette chemisch auf einander wirke. Ist es der Fall, so erwartet er einen entsprechenden Strom zu finden, im entgegengesetzten Fall findet er keinen Strom, obwohl die Kette ein guter Leiter ist, und er sorgfältig darnach sieht (1829).

1864) Ferner! nimmt er den Fall mit Eisen, Platin und Schwefelkaliumlösung, so ist kein Strom da; ersetzt er aber das Eisen durch Zink, so findet er einen kräftigen Strom. Statt des Zinks könnte ich Kupfer, Silber, Zinn, Kadmium, Wismuth, Blei und andere Metalle nehmen; allein ich nehme Zink, weil es von dem Schwefelkalium gelöst wird, und so den Fall in einem sehr

Digitized by Google

einfachen Zustande läfst; die Thatsache ist indefs bei jedem andern Metalle eben so entschieden. Wenn nun die Contacttheorie richtig wäre, wenn Eisen, Platin und Schwefelkalium Contacte gäben, die hinsichtlich der elektromotorischen Kraft, im vollkommenen Gleichgewicht ständen, warum zerstört der Austausch des Eisens gegen Zink das Gleichgewicht? Der Tausch eines Metalls gegen ein anderes in einer metallischen Kette bewirkt keine Veränderung dieser Art; und dasselbe gilt von der grofsen Zahl der Körper, welche, als starre Leiter, zur Bildung von leitenden (aber chemisch unwirksamen) Ketten (1867 etc.) benutzt werden können. Wenn die Schwefelkaliumlösung zufolge ihrer Wirkung bei den angeführten Versuchen (1825 etc.) den Metallen beizuzählen ist, wie kommt es denn, dafs sie, combinirt mit Zink, Kupfer, Silber u. s. w. (1882. 1885 etc.), den Metallen ganz unähnlich wirkt und mit gleicher Kraft wie die *besten* der anderen Klasse.

1865) Diese Schwierigkeit nöthigt, meiner Meinung nach, die Contacttheoristen zu einer neuen Annahme, zu der, dafs diese Flüssigkeit zuweilen wie das beste Metall oder der beste Leiter erster Klasse wirke, zuweilen aber wie der beste Elektrolyt oder beste Leiter zweiter Klasse. Das würde aber sicherlich eine sehr lockere Art des Philosophirens in einer Erfahrungswissenschaft seyn (1889); und überdiefs ist es höchst ungünstig für eine solche Annahme, dafs diese zweite Bedingung oder Beziehung derselben sich niemals von selbst einstellt, so dafs sie uns einen reinen Fall eines Stroms aus blofsem Contact liefert; er tritt niemals auf *ohne* jene chemische Action, auf welche die Chemisten so einfach jeden alsdann entstehenden Strom zurückführen.

1866) Ich brauche wohl nicht zu sagen, dafs dasselbe Argument auf die Fälle, wo salpetrige Säure, Salpetersäure und Kalilösung benutzt werden, mit gleicher

Digitized by Google

Kraft anwendbar ist, und durch die Resultate derselben mit gleicher Stärke unterstützt wird (1843. 1849. 1853).

1867) Obwohl es für ganz unnöthig gehalten werden mag, bildete ich doch aus drei, sämmtlich leitenden Substanzen und dem eingeschlossenen Galvanometer viele Ketten, in der Hoffnung eine zu finden, die ohne chemische Action einen Strom gebe, und so eine elektromotorische Contactkraft feststelle. Die Anzahl und Verschiedenartigkeit dieser Versuche, bei denen Metalle, Graphit, Sulfurete, Oxyde, alles Leiter selbst für einen Thermostrom, auf unterschiedliche Weise combinirt wurden, wird aus folgender Uebersicht erhellen.

1) Platin	8) Kupferglanz
2) Eisen	9) Eisenkies
3) Zink	10) Kupferkies
4) Kupfer	11) Bleiglanz
5) Graphit	12) Schwefelkupfer, künstl.
6) Hammerschlag	13) Schwefeleisen, künstl.
7) Graubraunsteinerz	14) Schwefelwismuth.

1 und 2 mit 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
1 - 3 - 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
1 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
3 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 - 5 - 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 - 6 - 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 - 7 - 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 - 8 - 9, 10, 11, 12, 13, 14
4 - 9 - 10, 11, 12, 13, 14
4 - 10 - 11, 12, 13, 14
4 - 11 - 12, 13, 14
4 - 12 - 13, 14
4 - 13 - 14
1 - 4 - 12.

1868) Marianini giebt nach Versuchen an, Kupfer sey positiv gegen Schwefelkupfer [1]); nach demselben Physiker ist, übereinstimmend mit den Voltaisten, Schwefelkupfer positiv gegen Eisen (1878) und Eisen positiv gegen Kupfer. Diese drei Körper müfsten daher eine sehr kräftige Kette geben; allein, was für Schwefelkupfer ich auch gebrauchen mochte, so erhielt ich doch von einer solchen Combination nicht die geringste Wirkung.

1869) Da Bleihyperoxyd ein Körper ist, der in Schwefelkaliumlösung und überhaupt in jeder Kette, wo er seinen Sauerstoff abgeben kann, einen kraftvollen Strom liefert, so glaubte ich erwarten zu dürfen, dafs er durch seinen Contact mit Metallen einen Strom hervorbringen werde, wenn überhaupt Contact es könne. Ein Theil des nach (1822) bereiteten wurde wohl getrocknet, was hiebei durchaus wesentlich ist, und zu folgenden Combinationen verwandt:

Platin, Zink, Bleihyperoxyd
Platin, Blei, Bleihyperoxyd
Platin, Kadmium, Bleihyperoxyd
Platin, Eisen, Bleihyperoxyd.

Sobald nur Temperaturunterschiede ausgeschlossen waren, gab von allen diesen Combinationen keine die geringste Anzeige von einem Strom; wiewohl,sie alle was Leitungsfähigkeit betraf, vollkommen den Zweck entsprachen, d. h. selbst den sehr schwachen Thermostrom zu leiten vermochten.

1870) In der Contacttheorie sind es daher nicht allein die Metalle, von denen angenommen werden mufs, dafs ihre Contactkräfte in jeder aus ihnen gebildeten Kette sich bei völliger Vernichtung aufheben (1809), sondern alle starren leitfähigen Körper, Kohle, Oxyde, Sulfurete müssen in dieselbe Kategorie gestellt werden. Das-

1) *Memoria della Società in Modena* 1837, *XXI p.* 224.

Digitized by Google

selbe gilt von allen schon genannten Elektrolyten, Kalilösung, Schwefelkaliumlösung, salpetrige Säure, Salpetersäure, für alle Fälle, wo sie nicht chemisch wirken. In der That *alle Leiter*, welche in der Kette nicht chemisch wirken, müssen nach der Contattheorie als in diesem Zustand angesehen werden, bis einmal ein Volta'scher Strom ohne chemische Action hervorgebracht wird (1858).

1871) Selbst wenn man dann zugiebt, es beweisen die von Volta und seinen Nachfolgern mit dem Elektrometer erhaltenen Resultate, dafs der blofse Contact eine elektromotorische Kraft habe und einen solchen Effect hervorbringen könne, so zeigen doch sicherlich alle Versuche mit blofsem Contact allein, dafs die elektromotorischen Kräfte in einer Kette immer aufgewogen sind. Wie könnten sonst die oben genannten, so höchst verschiedenartigen Substanzen in dieser Beziehung übereinstimmen? es sey denn in der That, alle stimmten darin überein, dafs sie durchaus keine solche Kraft besitzen. Wenn dem aber so ist, wo ist die Quelle der Kraft, welche, zufolge der Contacttheorie, den Strom in der Volta'schen Säule erklären soll. Wenn sie nicht aufgewogen sind, wo ist ein genügender Fall, dafs Contact für sich einen Strom erzeuge? Oder wo sind die numerischen Data, welche die Möglichkeit eines solchen Falls erweisen (1808. 1868)? Die Contact-Physiker sind verpflichtet hervorzubringen nicht einen Fall, wo der Strom unendlich klein ist, denn ein solcher kann den Strom der Volta'schen Säule nicht erklären und fällt immer innerhalb des streitigen Gebietes, welches De la Rive so gut vertheidigt hat, — sondern einen Fall (*a case and data*) von solcher Deutlichkeit und Wichtigkeit, dafs er werth sey, den vielen von den Chemisten hervorgebrachten Fällen gegenüber gestellt zu werden (1892); denn ohne ihn scheint mir die Contacttheorie, auf die Säule angewandt, *keinen* Halt (*support*) zu haben, und da sie elektromotorische Contactkraft selbst *mit* dem Zu-

Digitized by Google

stand der Aufwucht (*balanced condition*) behauptet, fast ohne Grund (*foundation*) zu seyn.

1872) Um diese und ähnliche Schlüsse zu vermeiden, mufs die Contacttheorie sich in der sonderbarsten und unregelmäfsigsten Weise schmiegen und biegen. So mufs angenommen werden, der Contact der Schwefelkaliumlösung mit Eisen sey aufgewogen durch die vereinte Kraft ihres Contacts mit Platin und des Contacts von Eisen und Platin mit einander; allein beim Vertausche des Eisens gegen Blei wird der Contact des Sulfurets mit dem letzteren Metall nicht mehr durch die beiden anderen Contacte aufgewogen, sondern hat plötzlich seine Relation verändert. Nach wenigen Secunden, wenn sich durch die chemische Action ein Häutchen von Sulphuret gebildet hat, hört der Strom auf, wiewohl die Kette ein guter Leiter ist (1885), und nun mufs angenommen werden, dafs die Lösung ihre erste Relation zu den Metallen und zu dem Schwefelblei wieder erlangt, und einen Gleichgewichtszustand der Contacte in der Kette hervorgebracht habe.

1873) So mufs auch bei dieser Schwefellösung und bei Kalilösung zufolge der Theorie angenommen werden, dafs Verdünnung *keine* Veränderung in dem Charakter der Contactkraft hervorbringe; dagegen bei der Salpetersäure eine starke Veränderung dieser Art (1977). Von den Säuren und Alkalien (wie Aetzkali), in Fällen, wo sie, wie mit Zink und Platin, Ströme hervorbringen, mufs angenommen werden, dafs sie ein Uebergewicht der Kraft nach gleicher Seite hervorbringen, obwohl man von diesen Körpern, wegen ihrer so verschiedenen Natur, erwarten sollte, sie gäben entgegengesetzte Ströme.

1874) Für jeden besonderen Fall eines Stromes sind die Anwälte der Contacttheorie genöthigt, Kräfte von entsprechender Stärke mit den erhaltenen Resultaten an den Contactpunkten anzunehmen, und die Theorie dar-

nach zu modeln (1956. 1992. 2006. 2014. 2063), da sie keine allgemeine Beziehung für die angewandten Säuren oder Alkalien oder andere elektrolytischen Lösungen besitzt. Das Resultat läuft demnach darauf hinaus: die Theorie kann in Betreff der Resultate nichts voraussagen; sie wird von keinem Fall eines ohne chemische Action erzeugten Stroms unterstützt, und bei denen mit chemischer Action schmiegt sie sich den Thatsachen an, genau entsprechend den Variationen, welche die rein chemische Kraft erfahrungsmäfsig nachweist.

1875) Wie einfach dagegen werden die zahlreichen experimentellen Resultate von der chemischen Theorie aufgefafst, umschlossen, combinirt und selbst vorausgesagt! Wo ein Strom ist, ist auch chemische Action; wenn diese aufhört, verschwindet auch jener (1882. 1885. 1894); die Action findet nach Umständen entweder an der Anode oder der Kathode statt (2039. 2041); und die Richtung des Stromes ist unveränderlich verknüpft mit der Richtung, in welcher die thätigen chemischen Kräfte die Anionen und Kationen zwingen umherzukreisen (962. 2052).

1876) Zieht man nun neben diesen Umständen noch in Betracht, dafs die vielen Ketten ohne chemische Action (1825 etc.) keinen Strom erzeugen, dafs die mit chemischer Action fast immer einen Strom hervorbringen; dafs es hunderte giebt, in welchen die chemische Action ohne Contact einen Strom hervorbringt (2017 etc.); dafs eben so viele mit Contact aber ohne chemische Action als unwirksam bekannt sind (1867); — wie kann man da dem Schlusse widerstehen, dafs die Thätigkeit (*powers*) der Volta'schen Batterie in der Ausübung chemischer Kraft (*force*) begründet sey?

III. Wirksame Ketten mit Schwefelkaliumlösung.

1877) Im J. 1812 zeigte Davy durch einen Versuch, dafs von zwei verschiedenen Metallen, Kupfer und Eisen, das mit der stärksten Anziehung für Sauerstoff begabte positiv in oxydirenden Lösungen sey, das mit der stärksten Anziehung für Schwefel positiv in geschwefelten Lösungen [1]). Im Jahr 1827 beschrieb De la Rive mehre solcher, durch den Gebrauch verschiedener Lösungen bewirkter Umkehrungen des Zustandes zweier Metalle, und schlofs aus ihnen, dafs der blofse Contact nicht die Ursache ihrer respectiven Zustände seyn könne, sondern dafs die chemische Action der Flüssigkeit diese hervorrufe [2]).

1878) In einem früheren Aufsatz führte ich Sir Humphry Davy's Versuche an (943), und gab sein Resultat als einen Beweis, dafs der Contact des Eisens und Kupfers nicht den Strom erzeugt haben könne; weil, wenn statt der geschwefelten Lösung eine verdünnte Säure angewandt werde, der Strom die umgekehrte Richtung habe und doch der Contact derselbe bleibe. Marianini fügt hinzu [3]), dafs Kupfer denselben Effect hervorbringe mit Zinn, Blei und selbst mit Zink, dafs auch Silber eben so wirke als Kupfer. Beim Kupfer erklärt er die Sache durch die Beziehung des Eisens zu dem auf dem Kupfer gebildeten Körper, der nach Volta positiv ist gegen das erstere [4]). Nach seinem eigenen Versuch war diese Substanz in derselben Lösung negativ gegen Eisen [5]).

1879) Ich beabsichtige jetzt die Klasse von Fällen, wo eine Schwefelkaliumlösung die Flüssigkeit in der Kette ist, wieder aufzunehmen; denn ich glaube, sie geben die

1) *Elements of chemical philosophy p.* 148.

2) *Ann. de chimie*, 1828, *XXXVII p.* 231—237; *XXXIX p.* 299.

3) *Memoria della Società Italiana in Modena*, 1837, *XXI p.* 224.

4) *Ibid. p.* 219.

5) *Ibid. p.* 224.

Digitized by Google

stärksten Beweise, dafs der Strom in der Volta'schen Batterie nicht durch Contact erzeugt werden kann, sondern gänzlich von chemischer Action herrührt.

1880) Schwefelkaliumlösung (1812) ist ein höchst vortrefflicher Leiter der Elektricität (1814). Als sie zwischen Platin-Elektroden der zersetzenden Kraft einer kleinen Volta'schen Batterie unterworfen ward, gab sie an der Anode mit Leichtigkeit Schwefel und an der Kathode ein wenig Gas, das vermuthlich Wasserstoffgas war. Wenn sie mit Platinflächen zu einer Ritter'schen Ladungssäule angeordnet, und nur auf einige Secunden ein schwacher primärer Strom durchgeleitet wurde, lieferte diese secundäre Batterie einen Gegenstrom, so dafs sie, in Uebereinstimmung mit der elektrolytischen Leitung (923. 1343) wahrscheinlich nicht ohne Zersetzung leitet, oder, ihre elektrolytische Intensität (966. 983), wenn sie überhaupt eine hat, sehr schwach seyn mufs. Ihre erregende Wirkung (mit der chemischen Theorie gesprochen) besteht darin, dafs sie entweder an solche Metalle oder andere Körper, auf die sie einwirken kann, ein Anion (Schwefel) abgiebt, oder in einigen Fällen, wie bei den Hyperoxyden von Blei und Mangan, beim Eisenoxydul (2046) dem berührenden Körper ein Anion entzieht, demgemäfs der erzeugte Strom die eine oder die andere Richtung hat. Ihre chemischen Verwandtschaften sind so grofs, dafs in vielen Fällen ihr Anion zu demjenigen der beiden Metalle geht, welches, bei Anwendung der gewöhnlich erregenden Elektrolyten unangetastet bleibt. So wird dann eine schöne Umkehrung der Beziehung zu den Metallen erhalten; wenn z. B. Kupfer und Nickel gebraucht werden, geht das Anion zum Kupfer; bei Anwendung der gewöhnlichen elektrolytischen Flüssigkeiten geht dagegen das Anion zu dem Nickel. Vermöge ihrer vortrefflichen Leitungsfähigkeit sind die Ströme sehr stark; und, wie man sich erinnern mufs, hängt die Stärke der erfolgenden Ströme,

wie sie von dem Galvanometer angezeigt wird, zugleich ab von der Energie (nicht von der bloſsen Quantität) der in's Spiel gesetzten erregenden Action und der Leitungsfähigkeit der Kette, welche der Strom zu durchlaufen hat. Für die gegenwärtige Untersuchung wird der Werth dieses erregenden Elektrolyts durch den Umstand erhöht, daſs er durch seine Wirkung auf die Metalle Verbindungen bildet, von denen einige unlöslich, andere löslich sind, und daſs von den unlöslichen einige vortrefflich leiten, andere durchaus gar nicht.

1881) Die zu beschreibenden Versuche wurden im Allgemeinen folgendermaſsen angestellt. Drähte von Platin, Gold, Palladium, Eisen, Blei, Zinn und anderen dehnbaren Metallen, etwa 0,05 Zoll dick und 6 Zoll lang, wurden zubereitet. Zwei derselben wurden mit den Enden der Galvanometerdrähte verknüpft und dann in demselben Augenblick in die Schwefelkaliumlösung getaucht, darin unbewegt gehalten (1919), und nun die Wirkungen beobachtet. Jedesmal wurden die Drähte mit frischem feinem Sandpapier und einem sauberen Tuch gereinigt, zuweilen auch mit einem Glasstab gerieben, um ihnen eine glatte Oberfläche zu geben. Auch wurde vorsichtig jeder Temperaturunterschied an den Verbindungsstellen der Drähte mit den Galvanometerdrähten vermieden.

1882) *Zinn* und *Platin.* — Wenn Zinn mit Platin, Gold, oder, ich kann wohl sagen, mit irgend einem anderen, in der Schwefelkaliumlösung unthätigen Metall verknüpft ward, entstand ein starker Strom, wobei das Zinn durch die Lösung hin positiv gegen Platin war, oder, mit anderen Worten, der Strom vom Zinn durch die Lösung zum Platin ging. In sehr kurzer Zeit nahm dieser Strom stark ab, und innerhalb zehn Minuten kam die Nadel fast auf Null. Beim Versuche den Thermostrom von Antimon-Wismuth (1825) durch die Kette zu leiten, fand sich, daſs derselbe nicht durchgehen konnte, in-

indem die Kette ihr Leitungsvermögen verloren hatte. Dieſs war die Folge davon, daſs das Zinn sich mit einem Ueberzuge seines unlöslichen nicht leitenden Sulfurets bekleidet hatte; das Nichtleitungsvermögen dieses Körpers geht nicht bloſs aus diesem, sondern auch aus dem früheren Versuch hervor (1821).

1883) Marianini hält es für möglich, daſs (wenigstens beim Kupfer (1878), und, wie ich glaube, in allen ähnlichen Fällen, denn sicherlich werden sie unter Einem Gesetze stehen), der Strom aus der Contactkraft des gebildeten Sulphurets entspringe. Allein diese Auslegung ist hier gänzlich ausgeschlossen, denn wie kann ein *nichtleitender* Körper einen Strom erzeugen, sey es durch Contact oder sonst wie? Niemals hat man einen solchen Fall nachgewiesen, noch liegt es in der Natur der Dinge. Es kann also nicht der Contact des Sulfurets seyn, was hier den Strom hervorruft; und wenn in diesem Falle nicht, warum in irgend einem? denn hier geschieht nichts, was nicht in jedem anderen Fall eines durch denselben erregenden Elektrolyt erzeugten Stromes geschieht.

1884) Welch schönen Beweis giebt andererseits das Resultat für die Bestätigung der chemischen Theorie! Zinn kann aus dem Elektrolyte Schwefel zur Bildung eines Sulphuretes aufnehmen, und während es dieſs thut und im Verhältniſs dazu, erregt es einen Strom; allein wenn das gebildete Sulphuret durch Bekleidung des Metalls die Flüssigkeit ausschlieſst und die fernere chemische Wirkung verhindert, hört auch der Strom auf. Es ist für diesen Zweck *nicht nöthig*, daſs es ein Nichtleiter sey; denn leitende Sulphurete verrichten denselben Dienst (1885. 1894) und bringen ungefähr dasselbe Resultat zuwege. Was kann nun klarer seyn, als daſs *während der Bildung* des Sulphurets ein Strom erregt wird, und daſs nach seiner Bildung der bloſse Contact nichts zu dieser Wirkung vermag!

1885) *Blei.* — Diefs Metall giebt ein schönes Resultat in der Schwefelkaliumlösung. Als Blei mit Platin angewandt ward, war das erstere anfangs stark positiv; allein in wenigen Secunden nahm der Strom ab, und nach zwei Minuten stand die Galvanometernadel auf Null. Dennoch leitete die Kette einen schwachen Thermostrom aufserordentlich gut; das Leitungsvermögen war also nicht verschwunden, wie beim Zinn, denn der Ueberzug von Schwefelblei ist ein Leiter (1820); defsungeachtet hemmt er die fernere chemische Wirkung, und damit hört auch der Strom auf.

1886) Blei und Gold bewirken dasselbe, auch Blei und Palladium; eben so Blei und Eisen, nur dafs die Umstände in Bezug auf die Neigung des letzteren Metalls, einen Strom aus dem Elektrolyt zu erzeugen, zu beachten und zu verhindern sind (1826. 2049). Blei und Nickel verhalten sich eben so. In allen diesen Fällen zeigte sich das Blei, nachdem es herausgenommen und abgewaschen worden, schön bekleidet mit einem glänzenden Häutchen von Schwefelblei.

1887) Beim Blei haben wir also ein *leitendes* Sulphuret, und doch ist hiebei, eben so wie beim *nichtleitenden* Schwefelzinn (1882), keine Anzeige, dafs der Contact einen Strom hervorrufen könne. Durch diesen *leitenden* Körper wird keine neue oder hinzutretende Action hervorgebracht; bei dem früheren nichtleitenden Product war kein Mangel an Action; beide sind in ihren Resultaten gleich, in der That wesentlich gleich hinsichtlich dessen, wovon wirklich ein Strom abhängt, nämlich hinsichtlich einer thätigen chemischen Kraft. Ein Stück Blei, *für sich* in die Schwefelkaliumlösung gebracht, bekleidet sich mit Schwefelblei, und diefs beweist, dafs, selbst wenn kein Strom gebildet werden kann, eine (chemische) Kraft vorhanden ist, eine unter solchen Umständen thätige; und solch eine Kraft kann einen Strom von chemischer Kraft erzeugen, wenn der Vorrichtung die

Digitized by Google

Form eines geschlossenen Kreises gegeben ist. Die Kraft an dem Erregungsort zeigt sich sowohl durch Bildung von Schwefelblei als durch die Erzeugung eines Stroms. Im Verhältnifs als die Bildung des einen abnimmt, wird auch die Erzeugung des anderen geschwächt, obwohl alle erzeugten Körper Leiter sind und der Contact verbleibt, um jede Wirkung auszuüben, deren er fähig ist.

1888) Vielleicht könnte man sagen, der Strom entstehe aus dem zu Anfange des Versuchs stattfindenden Contact zwischen der Schwefelkaliumlösung und dem Blei (oder Zinn), und die Wirkung höre auf, weil ein neuer Körper, Schwefelblei, in die Kette eingeführt sey und sich alsdann die verschiedenen Contacte in ihrer Kraft aufwiegen. Diefs würde auf die frühere, schon widersprochene Annahme (1861. 1865. 1872) zurückkommen, dafs die Lösung den Metallen und ähnlichen Körpern beizuzählen sey, und so für *einige* dieser Körper, wie in diesem Fall für das gebildete Schwefelblei, eine Aufwucht der Contacteffecte entstehe, für *andere*, wie für das Blei selbst aber nicht, obwohl das Blei wie sein Sulfuret in eine Kategorie mit den Metallen (1809. 1870) gehöre.

1889) Die hohe Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme, der Mangel aller experimentellen Beweise zur Stütze derselben, ist schon nachgewiesen worden; allein hier erheben sich noch einige Gründe gegen sie. Die Sachen werden vielleicht deutlicher durch ein Paar Figuren, in welchen die vorausgesetzten Contactkräfte, ohne Verletzung der Schlufsfolgen, als vorhanden angenommen werden können. Es möge Fig. 6 Taf. III die elektromotorischen Kräfte einer Kette von Platin, Eisen und Schwefelkaliumlösung, oder von Platin, Nickel und derselben Lösung vorstellen, Fälle, in welchen die Kräfte, zufolge der Contacttheorie, aufgewogen sind (1860). Dann sey Fig. 7 die Kette aus Platin, Blei und Schwefelkaliumlösung, welche einen Strom erzeugt, und, wie ich annehmen will, von der Kraft $=11 \rightarrow$. Diese Kette

kommt in wenigen Minuten zur Ruhe, d. h. der Strom hört auf, und Fig. 6 stelle, nach der Contacttheorie, diesen neuen Fall vor. Ist es nun wohl wahrscheinlich, dafs durch die Dazwischenkunft des Schwefelbleis an der Berührstelle *c*, Fig. 7, und durch die Bildung von zwei Contacten *d* und *e*, Fig. 8, eine so ungeheure Aenderung in der Contactkraft als von 10 zu 21 hervorgebracht werden sollte? Die Einschaltung desselben Sulfurets bei *a* oder bei *b* (1834. 1840) vermag nichts der Art, denn die Summe der Kräfte der beiden neuen Contacte ist in diesem Falle genau gleich der Contactkraft, die sie ersetzen, wie daraus hervorgeht, dafs eine solche Einschaltung nichts in den Wirkungen der Kette ändert (1867. 1840). Wenn daher die Einschaltung dieses Körpers bei *a* zwischen *Blei* und Platin, oder bei *b* zwischen *Schwefelkalium* und Platin (Fig. 7), keine Veränderung bewirkt: ist es denn wohl wahrscheinlich, dafs seine Einschaltung zwischen Blei und Schwefelkalium bei *c* einen Unterschied vom doppelten Betrage der früheren Kraft oder überhaupt irgend einen Unterschied hervorbringen kann?

1890) Dem Schwefelblei vermöge seiner beiden Berührstellen eine solche Aenderung in der Summe der Kräfte beizulegen, heifst, glaube ich, so viel als sagen, dafs es den schon für gewisse Flüssigkeiten vorausgesetzten Charakter besitze, nämlich in Ketten von guten Leitern zuweilen ein Gleichgewicht von Kräften hervorzubringen, zuweilen aber nicht.

1891) Selbst die Metalle müssen sich in diesen Zwangszustand fügen; denn der Effect an einer Berührstelle mufs, wenn *überhaupt eine Action* daselbst stattfindet, das Resultat der *vereinten* und *wechselseitigen* Actionen der in Contact stehenden Körper seyn. Wenn daher in der Kette Fig. 7 die Contactkräfte nicht aufgewogen werden, so geschieht es, wegen des Mangels der

vereinten Wirkung des Bleis und der Lösung bei *c* [1]). Wenn das Metall und die Flüssigkeit mit dem ihnen eigenen Charakter wirkten, wie es Eisen oder Nickel statt des Bleis thun würden, so würde die Kraft daselbst =←=21, wogegen sie geringer ist oder zufolge der angenommenen Zahlen nur ←=10. Da nun kein Grund vorhanden ist, warum das Blei das Uebergewicht über die Lösung haben sollte, weil das letztere, so gut als das erstere, wenn es unter guten Leitern in seiner gehörigen Lage ist, einen Gleichgewichtszustand geben kann; — wie kann dieſs geschehen; es sey denn, das Blei besitze die seltsame Eigenschaft, bisweilen ein Gleichgewicht der Contacte zu geben und bisweilen nicht.

1892. Wenn dieſs für Blei richtig ist, so muſs es auch richtig seyn für alle Metalle, welche mit diesem geschwefelten Elektrolyt stromzeugende Ketten geben; und dieſs würde einschlieſsen: Wismuth, Kupfer, Antimon, Silber, Kadmium, Zink, Zinn etc. Bei anderen elektrolytischen Flüssigkeiten würden auch Eisen und Nickel eingeschlossen seyn, selbst Gold, Platin, Palladium, kurz alle Körper, die in irgend einer Weise thätige Volta'sche Ketten zu liefern im Stande sind. Ist es nun wohl möglich, daſs dieſs richtig sey, und daſs man dennoch von dieser ausgedehnten Klasse von Körpern nicht eine einzige Combination hat darstellen können, die einen Strom ohne chemische Action zu geben vermag (1867)?

1893) Ich will mich fernerer Argumente enthalten, halte mich aber verpflichtet, einen Theil von der Masse der Thatsachen beizubringen, die mir alle dasselbe zu beweisen scheinen.

1) Meine Zahlen sind bloſs angenommen, und wenn man andere wählt. mögen die Schlüsse auf den Contact *b* oder selbst auf den Contact *a* übergehen, doch das Endergebniſs würde in beiden Fällen dasselbe seyn.

Digitized by Google

1894) *Wismuth.* — Verbunden mit Platin, Gold oder Palladium in Schwefelkaliumlösung, giebt dieses Metall wirksame Ketten, in denen es positiv ist. Noch vor einer halben Stunde hört der Strom auf; allein die Kette ist noch ein vortrefflicher Leiter von Thermoströmen. Mit Eisen oder Nickel giebt Wismuth dasselbe Endresultat, doch mit dem früheren Vorbehalt (1826). Auch mit Blei giebt es eine wirksame Kette, in der anfangs das Wismuth positiv ist; nach einer oder zwei Minuten hört der Strom auf; allein die Kette leitet dennoch den Thermostrom gut.

1895) So wird demnach während der Bildung des Schwefelwismuths ein Strom erzeugt; wenn dieser Vorgang aufhört, hört auch der Strom auf, obwohl der Contact fortdauert und das Sulfuret ein guter Leiter ist. In dem Fall mit Wismuth und Blei geschieht die chemische Action an beiden Seiten; allein sie ist am Wismuth am stärksten, und demgemäfs wird der Strom bedingt. Selbst in diesem Fall hat das Aufhören der chemischen Action das Verschwinden des Stroms zur Folge.

1896) In diesen Versuchen mit *Blei* und *Wismuth* habe ich deren Combinationen mit Platin, Gold, Palladium, Eisen und Nickel angeführt, weil ich glaube, erstlich, dafs alle Resultate die Abhängigkeit des Stroms von der chemischen Action erweisen, dann, dafs der Ruhezustand der resultirenden oder endlich eintretenden Ketten zeigt, dafs der Contact dieser Metalle in ihren respectiven Paaren *ohne Kraft* ist (1829), woraus dann wieder, was ich wohl nicht weiter zu beweisen brauche, die Wirkungslosigkeit aller der Contacte folgt, die durch Einschaltung anderer leitender Körper zwischen dieselben gebildet werden können (1833).

1897) *Kupfer.* — Verknüpft in Schwefelkaliumlösung mit Platin, Gold, Eisen oder irgend einem darin unthätigen Metall, giebt das Kupfer eine wirksame Kette, in welcher es gegen das andere Metall positiv ist. Die

Wirkung, obwohl abnehmend, kommt doch nicht ganz auf Null, und zwar aus einfachen Gründen; das gebildete Schwefelkupfer ist nämlich nicht compact, sondern porös, und haftet nicht am Kupfer, sondern fällt in Schuppen ab. Daraus entsteht eine beständige Erneuerung der chemischen Action zwischen dem Metall und dem Elektrolyt, und eine Fortdauer des Stroms. Wenn man nach einer Weile die Kupferplatte herausnimmt, abwäscht und trocknet, kann man einen Theil des Sulfurets in Schuppen abwischen und das Uebrige leicht mit dem Nagel absondern. Läfst man nun eine Kupferplatte in der Schwefelkaliumlösung stehen, so *dauert* die chemische Action *fort*, und die Schicht des Schwefelkupfers wird immer dicker und dicker.

1898) Wenn, wie Marianini gezeigt hat [1]), eine Kupferplatte, welche in Schwefelkaliumlösung getaucht worden, herausgenommen wird, ehe der Ueberzug so dick ist, dafs er vom Metall abblättert, wenn man sie alsdann abwäscht, trocknet, und, verknüpft mit Platin oder Eisen, wieder in die Lösung stellt, so ist es anfangs neutral, oder auch, wie es oft geschieht, negativ (1827. 1838) gegen das andere Metall; ein Resultat, ganz im Widerspruch mit der Idee, dafs das blofse Daseyn des Sulfurets auf dem Metall den früheren kraftvollen Strom und den positiven Zustand des Kupfers erzeugt habe (1897. 1878). Ein fernerer Beweis, dafs es nicht das blofse *Daseyn*, sondern die *Bildung* des Sulfuretes ist, was den Strom erzeugt, liegt darin, dafs wenn man die Platte so lange in der Lösung läfst, dafs diese den Ueberzug durchdringen und auf das darunter befindliche Metall einwirken kann, alsdann die Platte thätig wird und ein Strom entsteht.

1899) Ich bereitete Schwefelkupfer, indem ich einen dicken Kupferdraht in einer Florentiner Flasche oder in einem Tiegel in einem Ueberschufs von Schwefeldampf

1) *Memorie della Società Italiana in Modena* 1837, *XXI p.* 224.

Digitized by Google

erhitzte. Das so erhaltene Schwefelmetall ist ein guter Leiter und von vortrefflicher Form für diese Versuche; allein es ist nicht ohne Wirkung auf die Schwefelkaliumlösung, aus welcher es mehr Schwefel aufzunehmen vermag, und die Folge davon ist, dafs es in einer solchen Lösung positiv ist gegen Platin oder Eisen. Wenn man ein solches Schwefelkupfer lange in der Lösung läfst, dann abwäscht und trocknet, so kommt es auf den Endzustand der Schweflung entweder theilweise oder insgesammt; und dann ist es so unthätig, als zuvor das auf dem Kupfer gebildete Sulfuret (1898), d. h. wenn seine chemische Action erschöpft ist, hört es auf einen Strom zu erzeugen.

1900) *Natürliches graues Schwefelkupfer* verhält sich eben so gegen den Elektrolyt; es nimmt Schwefel von ihm auf und steigt auf eine höhere Schweflungsstufe; und da es auch ein Leiter ist (1820), so erzeugt es einen Strom, dabei so lange positiv bleibend, als die Wirkung fortfährt.

1901) Wenn aber das Kupfer *vollständig geschwefelt* ist, hören alle diese Wirkungen auf, obwohl das Sulfuret ein Leiter ist, die Contacte verbleiben, und die Kette einen schwachen Thermostrom mit Leichtigkeit leitet. Diefs zeigt sich nicht nur durch die schon erwähnten Ruhezustände (1898), sondern auch durch die ausnehmende Unthätigkeit, welche, wie vorhin (1840) bemerkt, Platin und *dichter gelber Kupferkies* bei Verbindung in diesem Elektrolyte zeigen.

1902) *Antimon.* — Für sich in eine Schwefelkaliumlösung gebracht, wird es angegriffen und ein Schwefelantimon gebildet, welches nicht fest am Metall sitzt, sondern sich abwischen läfst. Wenn daher aus Antimon, Platin und Schwefelkaliumlösung eine Kette gebildet wird, so entsteht ein starker Strom, wobei das Antimon positiv ist. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände, unter denen die chemische

Digitized by Google

Theorie die Erscheinungen so leicht erklären kann, die Contacttheorie aber nicht. Das hiebei gebildete Sulfuret ist, im starren Zustande (402), ein Nichtleiter; kein Contact dieses Sulfurets kann daher den Strom erregen; in dieser Hinsicht verhält es sich wie Schwefelzinn (1882). Allein dieser Umstand hindert nicht das Auftreten eines chemischen Stroms; denn da das Sulfuret keine zusammenhängende, sondern eine poröse Kruste bildet, so hat der Elektrolyt Zutritt zu dem Metall, und die Wirkung geht vor sich.

1903) *Silber.* — Verbunden mit Platin, Eisen oder anderen in diesem Elektrolyt unthätigen Metallen ist das Silber stark positiv, und giebt einen kräftigen, andauernden Strom. Eine durch blofse Wirkung der Lösung mit Sulfuret überzogene Silberplatte zeigt demgemäfs bei Untersuchung, dafs die Kruste spröde und zerborsten ist, und sich freiwillig von dem Metall ablöst. In dieser Beziehung sind also Silber und Kupfer einander gleich, und folglich ist in beiden Fällen die Wirkung andauernd; allein darin sind sie verschieden, dafs das Schwefelsilber ein Nichtleiter ist für diese schwachen Ströme (434), und in dieser Beziehung verhält sich das Silber wie das Antimon (1902).

1904) *Kadmium.* — Kadmium giebt mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkaliumlösung einen starken Strom, wobei es positiv ist. Bei verschiedenen Gelegenheiten hielt dieser Strom zwei oder drei Stunden und länger an, und wenn dann das Kadmium herausgenommen, abgewaschen und abgewischt wurde, zeigte das gebrauchte Handtuch, dafs das Sulfuret leicht in Schuppen abliefs.

1905) Zuweilen hörte der Strom bald auf, und dann ergab sich, dafs die Kette den Thermostrom nicht leitete (1813). In diesen Fällen zeigte die Untersuchung des Kadmiums, dafs diefs Sulfuret sehr fest safs; besonders war diefs der Fall, wenn das Kadmium vor dem Ver-

Digitized by Google

such, nachdem es gereinigt worden, mit einem Glasstab geglättet war (1881). Hieraus erhellt, dafs das Sulfuret dieses Metalls ein Nichtleiter ist, und dafs der Contact desselben den Strom nicht in der von Marianini vorausgesetzten Weise erzeugt haben konnte (1883). Alle diese Resultate sind in voller Harmonie mit der chemischen Theorie und widersprechen der Contacttheorie.

1906) *Zink.* — Mit Platin, Gold, Eisen u. s. w. in Schwefelkalium giebt das Zink einen sehr kräftigen Strom, bei welchem es positiv gegen das andere Metall ist. Der Strom ist andauernd. Hier haben wir eine andere schöne Abänderung der Umstände des allgemeinen Experiments. Schwefelzink ist ein Nichtleiter (1821), wie die Sulfurete von Zinn, Kadmium und Antimon; allein es ist löslich in der Lösung des Schwefelkaliums, eine Eigenschaft, die sich leicht ermitteln läfst, wenn man einen Tropfen einer Zinklösung in die elektrolytische Lösung tröpfelt und anfangs umrührt; es wird dadurch Schwefelzink in Fülle gebildet, welches aber, wenn man das Ganze wohl durchrührt, wieder verschwindet. Diese Löslichkeit hat zur Folge, dafs das Zink, nach Herausnahme aus der Lösung, sich ganz frei von einer Bekleidung mit Schwefelzink erweist. Hier haben wir also nach der chemischen Theorie einen sehr hinreichenden Grund, warum die Wirkung vor sich geht. Allein wie kann die Contacttheorie den Strom auf einen Contact des Sulfurets zurückführen, wenn dieses erstlich ein Nichtleiter ist, und zweitens im Moment seiner Bildung von der Lösung gelöst und fortgeführt wird?

1907) Alle Erscheinungen bei diesem bewundernswürdigen Elektrolyt (1880), sie mögen nun einen in ihm activen (1879) oder passiven (1825 etc.) Körper angehören, bestätigen also die chemische Theorie und widersprechen der Contacttheorie. Mit Zinn und Kadmium giebt dieser Elektrolyt einen undurchdringlichen nichtleitenden Körper, mit Blei und Wismuth einen un-

durchdringen könnten, sie können und dürfen es nicht, weil sie sonst ihre Existenz verlieren würden. Sie sind die unbedingten Gegner, und wenn man diesen Ausdruck gebrauchen darf, die Vertreter des Bösen, insofern das Böse und Schlechte sich darin ausspricht, daß es sich nicht mit dem Guten vereinigen kann, sondern es ausschließt. Wenn nun Gott sagt, daß er Satan in seinen Himmel kommen läßt, so ist das nur eine Redensart, die sich aus der Vorstellung erklärt, daß Gott Alles weiß und Alles in seiner Hand hat. Wenn Satan in den Himmel kommt, so ist er nicht mehr Satan, sondern er ist dann ein Engel Gottes.

1868. Lessing, zum Dichter-Jubiläum gefeiert. Lessing's Geburtstag, der 22. Januar, wurde in Berlin und anderen Städten durch Festversammlungen gefeiert. Die Berliner Feier fand im Saale des Architektenvereins statt. Ueber 400 Personen hatten sich zu derselben eingefunden, unter ihnen auch Lessing's Enkel, Professor Lessing, der Sohn des Dichters Gotthold Ephraim Lessing, und Professor Lessing, der Sohn des Philosophen Gotthold Ephraim Lessing.

1868. Lessing, zum Dichter-Jubiläum. Am Abend Lessing's Geburtstag, des 22. Januar, fand in Berlin im Saale des Architektenvereins eine Festversammlung statt, welche zu Ehren des Dichters Gotthold Ephraim Lessing veranstaltet worden war. Ueber 400 Personen hatten sich zu derselben eingefunden, unter ihnen auch Lessing's Enkel, Professor Lessing, der Sohn des Dichters Gotthold Ephraim Lessing, und Professor Lessing, der Sohn des Philosophen Gotthold Ephraim Lessing. — Vgl. Nr. 1867, 1868. Auch in Hamburg, Leipzig, Dresden, Breslau, Stettin, Frankfurt a. M. und anderen Städten wurde Lessing's Geburtstag durch Festversammlungen gefeiert. Ueber die Feier in Hamburg berichtet die Nr. 1868 folgendes: Lessing's Geburtstag wurde in Hamburg durch eine Festversammlung gefeiert, welche im Saale des Hamburger Hofes stattfand. Ueber 200 Personen hatten sich zu derselben eingefunden, unter ihnen auch Lessing's Enkel, Professor Lessing, der Sohn des Dichters Gotthold Ephraim Lessing, und Professor Lessing, der Sohn des Philosophen Gotthold Ephraim Lessing.

Platin, dann sank der Strom, hörte aber nicht auf. Wismuth war anfangs auch positiv, allein nach einer Weile hörte der Strom fast ganz auf, wie beim gelben Schwefelkalium (1894).

1910) Natürliches graues wie künstliches Schwefelkupfer (1899) war positiv gegen Platin und die unthätigen Metalle; allein gelber Kupferkies, gelber Eisenkies und Bleiglanz waren mit diesen Metallen eben so wirkungslos in dieser Flüssigkeit als sie es früher in der Lösung des gelben oder Doppelt-Schwefelkalium gewesen waren. Diese Lösung hat, wie sich aus ihrer Zusammensetzung erwarten läfst, einen mehr alkalischen Charakter als die des gelben Schwefelkaliums.

1911) Bevor ich diesen Abschnitt von den geschwefelten Lösungen als erregende Elektrolyte schliefse, will ich noch der schönen und mannigfaltigen Erscheinungen erwähnen, die sich einstellen, wenn Kupfer und Silber, oder zwei Stücke, entweder von Silber oder von Kupfer mit der gelben Lösung eine Kette bilden. Sind die Metalle Kupfer und Silber, so ist das Kupfer anfangs positiv und das Silber bleibt unangelaufen; in kurzer Zeit hört aber diese Wirkung auf und das Silber wird positiv; zur selben Zeit beginnt es sich mit Schwefel zu verbinden und deshalb mit Schwefelblei zu überziehen; nach einiger Zeit wird das Kupfer wieder positiv, und so schlägt mehrmals die Wirkung von einer Seite zur andern um, und damit wird dann auch der Strom, je nach den Umständen, günstiger an der einen als an der anderen Seite.

1912) Wie läfst sich aber glauben, dafs der zuerst entstandene Strom irgendwie von dem Contact des gebildeten Schwefelkupfers herrühre, da die Gegenwart dieses zuletzt der Grund wird, warum der anfängliche Strom abnimmt, und das Silber, welches anfangs schwächer in erregender Kraft ist und noch von keinem Sulfuret bekleidet wird, in einiger Zeit das Uebergewicht erlangt, und einen Strom erzeugt, der den am Kupfer erregten

überwältigt (1911)? Wer anders kann diese Veränderungen erklären als chemische Action, welche, wie mir scheint und so weit wir gekommen sind, *alle* Effecte, wie verschiedenartig sie auch nach ihrer Wirkungsweise und nach den Umständen seyn mögen, mit der gröfsten Einfachheit erklärt.

III. *Ueber die Beständigkeit der Wärme-Absorption des Kienrufses und der Metalle, und über das Daseyn eines Diffusionsvermögens, welches durch seine Veränderungen den Werth des Absorptionsvermögens bei den übrigen Körpern verändert; von Hrn. M. Melloni.*

(Schluſs von S. 443.)

Diese Beständigkeit des Absorptionsvermögens macht den Kienrufs ganz eben so schätzbar für das Studium der strahlenden Wärme wie das Steinsalz; sie stellt ihn, in wissenschaftlicher Wichtigkeit, sogar darüber. In der

Anmerkung zum Schluſs von S. 443; — Es folgt daraus, dafs die beiden geschwärzten Seiten einer Thermosäule, wenn sie gleichzeitig gleichen Mengen strahlender Wärme ausgesetzt werden, einen gleichen Eindruck erfahren, von welcher Natur die eine jede Strahlung zusammensetzenden Wärme-Elemente auch seyn mögen. Dasselbe gilt von den geschwärzten Behältern des Luftthermoskops, denn der Versuch hat bewiesen, dafs diese beiden Instrumente, auf gleiche Dimensionen reducirt, einander ersetzen, ohne die scheinbaren Anzeigen des Wärmegleichgewichts zu stören (*Mémoires de l'acad. des Scienc. T. XIV p.* 450 u. ff. — Bd. XXXVIII S. 17). Wenn man demnach ein Thermoskop oder eine Thermosäule mit Multiplicator zwischen irgend zwei Strahlungen stellt, so dafs der Zeiger des Instruments auf Null steht, so hat man die Gewifsheit, dafs die beiden einfallenden Wärmemengen gleich sind.

Betreffend die Frage von der Proportionalität der mit dem ei-

That, das Steinsalz läfst alle Wärmearten gleich gut durch; der Kienrufs bemächtigt sich derselben mit Begierde und theilt sie alle sowohl in Fülle als in gleichem Verhältnifs dem thermoskopischen Körper mit. Ohne die erstere

nen oder anderen dieser Apparate erhaltenen Effecte, d. h. die Frage über das Verhältnifs der Ausdehnung der Luft oder des Quecksilbers zur Kraft der vom Wismuth-Antimon erregten thermo-elektrischen Ströme, so habe ich sie mit Hrn. Biot untersucht, mit Säulen von heberförmig gekrümmten Elementen, von deren Armen der eine in schmelzendes Eis getaucht war, und der andere in ein Gefäfs mit Wasser, welches ein sehr empfindliches Thermometer enthielt und folgweise auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde. Die Wärmekräfte, welche das mit diesen Säulen verknüpfte Rheometer anzeigte, war genau proportional den Temperatur-Unterschieden beider Seiten, und folglich auch den Graden, welche das Thermometer über Null anzeigte (*Mém. de l'acad. T. XIV p.* 449. 450. — Annalen, Bd. XXXVIII S. 16 und 17).

Ich bitte den Leser, den Zweck und den Sinn dieser letzten Versuche wohl zu beachten. Wir, Hr. Biot und ich, haben geprüft, ob die vom Thermo-Multiplicator angegebenen Verhältnisse der Wärme-Intensität identisch seyen oder nicht mit den mittelst der gewöhnlichen Thermometer erhaltenen, und der Versuch hat diese Frage bejahend beantwortet für die ganze gebräuchliche Ausdehnung der Skale des Thermo-Multiplicators, welche, bei der schlechtesten Construction, höchstens 5 bis 6 Grade eines hunderttheiligen Thermometers umfafst. Allein daraus folgt nicht, dafs die Uebereinstimmung zwischen den Intensitäten der thermo-elektrischen Ströme und den gewöhnlichen Thermometergraden allgemein sey; im Gegentheil ist es meines Erachtens sehr wahrscheinlich, dafs die Angaben beider Instrumente für gröfsere Temperatur-Ueberschüsse und für Säulen von anderer Zusammensetzung divergenter werden, und dennoch, wenn man diefs als wohl erwiesen annähme, würde daraus doch keine die Genauigkeit der mit dem Thermo-Multiplicator gemachten Messungen beeinträchtigende Induction hervorgehen. In der That sind wir hier in einem Fall ganz analog dem, welchen das Quecksilberthermometer im Vergleich zum Luftthermometer und zu den Thermometern mit Flüssigkeiten darbietet. Bekanntlich hat das erstere Instrument zwischen dem Frost- und Siedpunkt einen parallelen Gang mit dem zweiten; allein darüber hinaus entsprechen ihre Angaben einander nicht mehr. Die Ausdehnungen des Quecksilbers stimmen auch nicht mit denen eines Wasser-, Weingeist-, Oel-Thermometers u. s. w., und alle diese Abweichungen hindern uns

Substanz würde man kaum die Eigenschaften der Reflexion, Transmission und Refraction bei einer grofsen Zahl von Wärmestrahlen untersuchen können; ohne die zweite würde man weder das Daseyn gewisser Strahlungen sichtbar machen, noch die relativen Intensitäten der verschiedenen Arten strahlender Wärme berechnen können; und man sieht, dafs der Mangel eines solchen Körpers unseren thermologischen Kenntnissen noch mehr schaden würde, als der des Mittels von gleicher Durchdringlichkeit.

Wäre ein Beispiel nöthig, so könnten wir dasselbe aus unseren Transmissions-Versuchen ziehen. Um die Fähigkeiten der verschiedenen Wärme-Arten, eine Platte von gegebener diathermaner Substanz in verschiedenem Verhältnifs zu durchdringen, mit einander zu vergleichen, liefs ich diese verschiedenen Strahlungen successiv auf den thermoskopischen Körper fallen, und entfernte die Wärmequelle mehr oder weniger, bis das Instrument im-

gar nicht die zwischen 0° und 100° von einem Quecksilberthermometer angezeigten Temperaturen als richtig zu betrachten.

Diese Bemerkungen sind veranlafst durch einen kürzlich in die *Bibliothèque Universelle de Genève* (*Aout* 1840) eingerückten Artikel, wo bei Gelegenheit einiger Versuche des Hrn. Draper, betreffend den Vergleich der Kraft thermo-elektrischer Kräfte verschiedener Metalle und den entsprechenden Temperaturen, gesagt ist: »Die HH. Becquerel und Melloni haben beide geglaubt aus ihren Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs für die ganze Ausdehnung der Thermometerskale die durch bekannte Wärmeanwüchse entwickelten Elektricitätsmengen proportional den ersteren seyen.«

Nachdem was wir so eben gesehen, begreift man leicht, dafs der gelehrte Herausgeber der *Biblioth. Universelle* mir mit Unrecht einen allgemeinen Schlufs unterlegt, den ich aus meinen thermo-elektrischen Messungen *blofs solcher Ströme, aus denen die gewöhnlichen Angaben des Thermo-Multiplicators entspringen, Ströme, erregt in Antimon-Wismuth-Säulen durch Temperatur-Unterschiede, die, ich wiederhole es, bei der nachlässigsten Construction dieser Instrmente nicht* 5 *bis* 6 *Grade des hundertheiligen Thermometers überschreiten, nicht habe herleiten wollen oder können.*

mér dieselbe Zahl von Graden anzeigte, darauf schaltete ich die Platte ein und beobachtete abermals die Anzeigen, welche, bezogen auf die anfängliche, die Verhältnisse der durchgegangenen Wärme lieferten. Würden aber wohl diese Rechnungen erlaubt gewesen seyn, wenn die Kienrufsschicht, welche den thermoskopischen Körper bedeckte, die durchgelassenen Strahlen in gröfserem oder geringerem Verhältnifs als die directen Strahlen absorbirt hätte? Gewifs nicht. Gesetzt also man wüfste nichts über die relative Stärke, mit welcher der Kienrufs die verschiedenen Wärmestrahlen absorbirt, so könnte man durchaus nicht behaupten, dafs die Menge von strahlender Wärme, welche eine Glastafel unvermittelt durchdringt, in Bezug auf die einfallende Menge desto gröfser sey, als die Temperatur der Wärmequelle geringer ist. Aus demselben Grunde würde es unmöglich seyn zu beweisen, dafs das Steinsalz wirklich eine Substanz von gleicher Durchgänglichkeit für alle Wärmestrahlen ist, denn es könnte geschehen, dafs die Durchgänglichkeit des Steinsalzes abnähme mit der Temperatur der Quelle und die Absorption des Thermoskops genau in demselben Verhältnifs zunähme, so dafs diefs eine constante Gröfse gäbe. Wir kämen also darauf das Daseyn einer Thatsache erster Ordnung, welche unsere Vorstellungen über die Natur der Wärmestrahlungen aus Quellen von niederer Temperatur gänzlich umgestaltet hat, in Zweifel zu ziehen [1]). Es ist demnach ein aufseror-

dent-

1) Ungewifsheiten derselben Art existiren gegenwärtig noch bei den Mitteln, die man anwendet, um die Intensitäten der verschiedenen leuchtenden oder chemischen Strahlen des Lichts mit einander zu vergleichen, und so lange man nicht erwiesen hat, dafs man ein Instrument besitze, dessen Gang proportional ist der Stärke der Lichtstrahlung und unabhängig von der Farbe, so lange wird man auch nicht bewiesen haben, dafs eine Substanz existire, die für alle Strahlungen, die auf die Molecüle zu reagiren vermögen, gleich empfindlich ist. Die Lage der Maxima der Helligkeit und der chemischen Kraft im Sonnenspectrum ist, streng genommen, ganz hypothetisch.

dentliches Glück, dafs wir die Unveränderlichkeit der Absorption des Kienrufses für alle Arten strahlender Wärme zu erweisen vermocht haben. Dieser Beweis drückt das Siegel der Gewifsheit auf eine grofse Zahl von Thatsachen, die bis dahin, streng genommen, blofs als Wahrscheinlichkeiten betrachtet werden konnten.

Die Wirkungsweise des Kienrufses auf die Wärmestrahlungen bietet nichts Aufserordentliches dar, denn sie ist ganz ähnlich der, welche dieselbe Substanz auf die Lichtstrahlungen ausübt. Alle Wärmestrahlungen werden fast vollständig vom Kienrufs absorbirt, so gut wie die Lichtstrahlen; und der sehr kleine Antheil, welcher die Diffusion erleidet, ist unveränderlich für das eine Agens wie für das andere. Allein die Dinge ändern sich gänzlich, wenn man den Vorgang bei der weifsen Scheibe untersucht. In der That wissen wir, dafs die Weifse von der Fähigkeit herrührt, alle Strahlen, welche das Licht zusammensetzen, in *fast gleichen Verhältnissen* zurückzusenden; überdiefs wissen wir, dafs die Färbung aus der ungleichen Absorption und Diffusion der Lichtstrahlen an der Oberfläche der Körper entspringt. Nun verschluckt und zerstreut die weifse Scheibe bei unseren Versuchen die verschiedenen Wärmestrahlungen *in sehr verschiedenen Verhältnissen;* mithin verhält sich die weifse Oberfläche dieses Körpers so gegen die Wärme wie eine farbige Oberfläche gegen das Licht; und in der That herrscht eine vollständige Analogie zwischen der Wirkung des Weifs auf die Wärme und der Wirkung eines farbigen, z. B. blauen, Körpers auf die Lichtstrahlen von verschiedener Farbe. Die weifse Fläche wirkt mehr oder weniger stark auf die Wärme, wie die blaue Fläche eine veränderliche Lichtmenge zerstreut und verschluckt, und zu einer mehr oder weniger lebhaften Färbung Anlafs giebt, je nach der Menge der blauen Strahlen, die in der einfallenden Fluth enthalten sind [1]).

1) Eine mit Firnifs oder sonst einer diathermanen Substanz überzo-

Man gelangt also zu demselben Schluſs, zu dem wir beim Studium des unmittelbaren Durchgangs der Wärme durch diathermane Substanzen gelangt sind, d. h. daſs die bei unseren Versuchen angewandten Wärmequellen

gene Metallplatte absorbirt von Strahlen aus niederer Temperatur mehr als von Strahlen aus glühenden Körpern, und wirkt so gerade wie eine weiſse Scheibe. Daraus darf man jedoch nicht schlieſsen, daſs die Ursachen dieser Variationen identisch seyen; denn bei der gefirniſsten Platte ändert sich die Absorption nicht durch eine *äuſsere Ursache*, welche etwa eine mehr oder weniger groſse Dispersion an der Oberfläche erzeugt, wie bei der weiſsen Scheibe, sondern sie variirt vermöge einer *inneren Ursache*, einer wahrhaften Diathermansie-Kraft, die im Innern der Masse, welche die auf dem Metalle haftende Schicht bildet, einen mehr oder weniger groſsen Antheil der Wärme, je nach der Natur der einfallenden Strahlung, auffängt.

Sey es mir hier erlaubt einen Fehlschluſs zu berichtigen, den man aus einem, dem eben erwähnten einigermaſsen analogen, Versuch abgeleitet hat.

Rumford fand, daſs ein mit heiſsem Wasser gefülltes Metallgefäſs, welches ein einziges Mal mit Hausenblase bestrichen worden, weniger schnell erkaltete, als im Fall er mehre Schichten dieser Substanz aufgetragen hatte. Daraus zog er den unwiderleglichen Schluſs, daſs die Ausstrahlung nicht bloſs von der Oberfläche ausgehen müsse, sondern auch von Punkten unter derselben.

Fast zur selben Zeit machte Leslie folgenden Versuch. Nachdem er mittelst eines metallenen Hohlspiegels die strahlende Wärme eines mit heiſsem Wasser gefüllten Gefäſses auf die Kugeln eines Differentialthermometers concentrirt und dadurch das Ende der entsprechenden Flüssigkeitssäule um mehre Grade herabgebracht hatte, überzog er den Spiegel mit einer leichten Firniſsschicht und zeichnete die rückgängige Bewegung der Flüssigkeit auf, eine Bewegung, die eine Abnahme in der reflectirten Wärmemenge anzeigte. Eine zweite Lage Firniſs lehrte ihn, daſs die Säule noch weiter zurückwich, und also die Reflexionskraft des Spiegels eine neue Verringerung erlitten hatte; eine dritte Lage gab einen neuen Rückgang des Zeigers. Indeſs nahmen die erzeugten Effecte immer mehr an Gröſse ab; und nach fünf bis sechs Ueberfirniſsungen, überzeugte sich Leslie, daſs eine Wiederholung derselben keinen Einfluſs weiter hatte. Aus diesen Beobachtungen haben nun einige Physiker geglaubt schlieſsen zu können, daſs die Reflexion, wie die Emission, zum Theil aus einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche der Körper herrühre. (Péclet,

nach allen Richtungen Strahlungen aussenden, in denen diese oder jene Wärmeart über die andere vorwaltet, so dafs alle diese Strahlungen eine wahrhafte Diathermansie oder Wärmefärbung besitzen.

Traité élémentaire de physique, 3me edit. T. I p. 359; Despretz, *Traité élémentaire de physique, 4me edit. p.* 183.) Es ist aber leicht sich zu überzeugen, dafs der Versuch von Leslie in Betreff der einen oder andern der beiden Hauptreflexionen, welche die Wärmestrahlen vor ihrer Ankunft am thermoskopischen Instrument erleiden, nicht im Mindesten zu dergleichen Schlüssen führt.

In der That betrachten wir zunächst, was vorgeht, wenn der Spiegel mit einer einzigen äufserst dünnen Firnifsschicht überzogen ist. Die von der Vorderfläche reflectirten Strahlen vereinigen sich auf der Kugel des in den Brennpunkt des Spiegels gestellten Differentialthermometers und geben eine gewisse Wirkung. Eine kräftigere Wirkung auf dieselbe Kugel wird erzeugt durch die Strahlen, die sich daselbst concentriren, nachdem sie die Firnifsschicht zwei Mal durchdrungen und am Metall die Reflexion erlitten haben; denn die äufserst dünnen Schichten des Firnisses sind, wie alle analogen Körper, sehr durchgänglich für strahlende Wärme aus Quellen von niederer Temperatur. Verstärkt man die Firnifsschicht, so macht man den doppelten Durchgang durch die diathermane Substanz schwieriger, und folglich schwächt man den Effect der Reflexion am Metall. Bei einer gewissen Dicke kann die strahlende Wärme nicht mehr zum Spiegel gelangen, und alsdann bleibt am Thermoskop nichts mehr merkbar als die äufsere Reflexion, eine Reflexion, die von der nachträglich aufgetragenen Menge Firnifs unabhängig ist. In allem diesen liegt sicherlich keine Angabe über die Tiefe der Punkte, von denen die letzten activen Reflexionskräfte noch ausgehen.

Wohl weifs ich, hat Laplace erwiesen, dafs es zur Erklärung des Sinus-Gesetzes bei der Aussendung der Wärme nothwendig sey, die unter der Oberfläche liegenden Punkte mitwirken zu lassen, und man hat annehmliche Gründe zu glauben, dafs auch die Reflexion in einer gewissen Tiefe geschehe. Allein man darf bei den Schlüssen nicht über den Bereich der beobachteten Thatsachen hinausgehen, noch aus der Beobachtung eines ganz besonderen Falls allgemeine Gesetze ableiten. Der Versuch von Leslie, ich wiederhole es, beweist nichts über die Tiefe, von der die Reflexionskräfte ausgehen. Was den Rumford'schen Versuch betrifft, so kann man daraus nichts anderes schliefsen als etwa, dafs *bei einer erhitzten Platte von Hausenblase* ein Theil der von derselben ausgestrahlten Wärme von Punkten herrühre, die in einer merklichen Tiefe unter

Nun bietet sich eine sehr interessante Frage dar. Wir haben gesagt, dafs die weifsen Substanzen gefärbt sind in Bezug auf strahlende Wärme, weil sie ohne Diffusion gewisse Wärmestrahlungen absorbiren, und dafs sie andere in mehr oder weniger starkem Verhältnifs an der Oberfläche zerstreuen. Wenn man nun Körper fände, die immer die nämliche Wärmemenge absorbirten, und folglich einen unveränderlichen Antheil der einfallenden Strahlung zerstreuten, so müfste man, die Parallele der Wärme-Erscheinungen mit den Licht-Erscheinungen verfolgend, daraus die Folgerung ableiten, dafs diese Körper, in Bezug auf die Wärme, eine farblose Farbe hätten, mehr oder weniger weifs seyen, je nach dem Verhältnifs der verschluckten zur zerstreuten Menge. Diefs ist nun genau der Fall bei den Metallen. In der That haben wir gesehen, dafs die Metalle unter allen Umständen ein constantes Absorptionsverhältnifs zum Kienrufs bewahren; jede Wärmeart erleidet also an der mattgeschliffenen Oberfläche eines Metalls denselben Verlust. Die zerstreute Wärmemenge variirt mit der Natur des Metalls; allein analoge Variationen bemerkt man auch

der Oberfläche liegen. Dasselbe geschieht auch beim Firnifs und aller Wahrscheinlichkeit nach bei glasartigen Substanzen, und im Allgemeinen bei allen diathermanen Körpern; allein diefs hindert nicht, dafs man unter anderen Umständen durchaus keinen Einfluſs der Dikken wahrnehmen könnte, selbst wenn es gelänge den Körpern eine äufserst geringe Dicke zu geben. Goldblättchen von jeder Dicke z. B., auf die Wände eines Gefäfses voll heifsen Wassers gelegt, bewirken genau dieselbe Verringerung in der Stärke der Ausstrahlung desselben; und dennoch giebt es unter diesen Blättchen einige die 15 bis 20 Mal dünner sind als die dünnste Firnifsschicht. Die Tiefe, von der die inneren Strahlen ausgehen, ist also nach der Natur der Körper verschieden. Diefs ist vielleicht die hauptsächlichste Ursache der ungeheuren Unterschiede, die man in dem Ausstrahlungsvermögen verschiedener Körper beobachtet. Ich habe über diesen Gegenstand Versuche begonnen, die ich nicht verfehlen werde, den Physikern vorzulegen, sobald es mir gelungen seyn wird, ihnen einen hinreichenden Grad von Genauigkeit zu verleihen.

an den Körpern, die mit verschiedenen Graden der Weifse begabt sind. Mithin sind die Metalle, thermologisch gesprochen, farblose Substanzen von einer mehr oder minder ausgeprägten *Wärmeweifse*.

Anlangend die relative Intensität dieser Weifse, oder veränderlichen Diffusionskraft, so ist sie beim Golde, Silber, Zinn, Platin und Kupfer immer gröfser als bei nicht metallischen Körpern; allein Blei und Eisen haben in gewissen Fällen ein geringeres Diffusionsvermögen als die weifsen Substanzen. Die Strahlen einer Flamme, durch eine Schicht Wasser oder Platte Alaun durchgelassen, erhitzen z. B. eine dünne Blechscheibe stärker als eine dicke Pappscheibe von gleichem Gewicht; und diefs hat nichts den vorhin aufgestellten Analogien Widersprechendes, denn man findet oft ein mattes Weifs weniger glänzend als Farben, d. h. es fehlt nicht an weifsen Substanzen, die das Licht stärker absorbiren als farbige.

Zusammengefafst: die Metalle, welche im Allgemeinen farbig sind, verhalten sich gegen strahlende Wärme, wie weifse Körper gegen das Licht; weifse Substanzen im Gegentheil wirken auf Wärmestrahlen, wie farbige auf das Licht. Diese Verschiedenheiten, so sonderbar sie sind, können nach den neuerlich entdeckten Eigenschaften des Wärmedurchgangs nicht überraschen, denn wir sehen vollkommen farblose Mittel mehre Arten strahlender Wärme absorbiren, diathermane Körper die Wärmestrahlung auffangen, und vollständig opake Körper sich noch von einer gewissen Wärmemenge durchstrahlen lassen. In allen Fällen ist es wesentlich zu bemerken, dafs hier, wie bei der Transmission, kein hypothetischer Satz angenommen wird; es werden blofs die Unterschiede zwischen der Wärmediffusion und der Lichtdiffusion nachgewiesen, und Vergleiche zwischen beiden Klassen von Erscheinungen angestellt.

Schlufsfolgerung.

1) Die Oberflächenschichten der Körper zerstreuen die strahlende Wärme auf ähnliche Weise wie das Licht.

2) Man besitzt sichere Mittel, um die Wärmezerstreuung von der aus der eigenen Wärme der Körper herstammenden Strahlung zu unterscheiden, ungeachtet beide Strahlungen aus Elementarstrahlen (*filets élémentaires*) bestehen, die um jeden Punkt der strahlenden Oberfläche sphärisch vertheilt sind.

3) Der Kienrufs bewirkt eine äufserst geringe und für alle Wärmestrahlungen gleiche Zerstreuung.

4) Ganz anders verhält es sich mit den übrigen Körpern, besonders den weifsen, welche die Strahlen von glühenden Körpern stark zerstreuen, die aus Quellen von niederer Temperatur aber schwach.

5) Diese Eigenthümlichkeit, verbunden mit dem Matten der Oberfläche und der gleichmäfsigen Fortsendung der Strahlen in allen Richtungen reicht hin zu zeigen, dafs man die Erscheinungen der Wärmezerstreuung nicht einer blofsen Reflexion zuschreiben kann, da diese an polirten Körpern geschieht, für jeden Strahl in einer einzigen Richtung und für jede Wärmeart mit einer constanten Intensität.

6) Die zerstreuende Kraft der Metalle ist im Allgemeinen gröfser als die der weifsen Körper; vor allem weicht sie von dieser durch ihre Unveränderlichkeit ab, und in dieser Hinsicht nähert sie sich der schwachen des Kienrufses.

7) Aus dem Vergleich der Zerstreuungs-Erscheinungen bei der Wärme mit denen beim Licht geht hervor: 1) dafs der Kienrufs eine wahrhaft schwarze Substanz ist sowohl für das Licht als für die strahlende Wärme; 2) dafs weifse Körper sich gegen die strahlende Wärme verhalten wie farbige Körper gegen das Licht; 3) dafs

die Metalle auf die Wärmestrahlungen wirken wie weifse Körper auf das Licht.

8) Die Wärmezerstreuung sendet einen Theil der einfallenden Strahlen zurück, proportional mit der Stärke dieser, und verringert sonach die Absorption um die ganze Wärmeportion, die durch Wirkung der Oberfläche zerstreut worden ist. Eben so verhält es sich mit der regelmäfsigen Reflexion, wobei die Menge der absorbirten Wärme in dem Maafse abnimmt, als die der reflectirten wächst. Das Absorptionsvermögen steht also im umgekehrten Verhältnifs des Diffussions- und des Reflexionsvermögens. Wollte man den Grad der Absorption eines Körpers nach einer einzigen dieser Gröfsen berechnen, so würde man oft in sehr grobe Irrthümer fallen. Eine metallische Oberfläche verliert ihr Reflexionsvermögen gänzlich, wenn sie mit einem Blatt Papier oder mit Bleiweifs überzogen wird; darf man aber daraus schliefsen, dafs die zusätzlichen Schichten dieses Ueberzugs alle einfallende Wärme absorbiren? Ohne Zweifel nein; denn diese Substanzen stofsen vermöge der Diffusion verschiedene Wärmearten kräftig zurück, und halten nur diejenigen Strahlen an sich, welche durch die Wirkung der weifsen Stoffe nicht zerstreut werden. Das bekannte Gesetz der Wechselseitigkeit zwischen dem Reflexions- und Absorptionsvermögen ist also keineswegs genau. Durch einen analogen Versuch hatte man zu erweisen geglaubt, dafs der Kienrufs die strahlende Wärme vollständig absorbire. Ein sphärischer oder parabolischer Hohlspiegel, durch eine Lichtflamme geschwärzt und der Strahlung einer Wärmequelle ausgesetzt, giebt kein Zeichen von Wärme auf der im Brennpunkt befindlichen Kugel des empfindlichsten Thermoskops. Daraus schlofs man, dafs der Kienrufs die Gesammtheit der einfallenden Wärme absorbirt, — ein schlechter Schlufs, gegründet auf zwei falsche Hypothesen, auf die Möglichkeit ei-

Digitized by Google

ner spiegelnden Reflexion an einer vollständig matten Oberfläche und auf das Nichtdaseyn der Wärmediffusion.

9) Thermoskope und Thermometer können, da sie ihre Kugeln frei haben, nicht zum Vergleich der Wärmestrahlungen dienen, weil gewisse Wärmearten ungehindert zur einen Seite der Behälter hinein und zur andern Seite wieder hinausgehen, ohne auf die eingeschlossene Luft irgend eine Wirkung auszuüben, oder auch weil dieselben Strahlen die Vorderwand des Glases ohne Erwärmung durchdringen, am Quecksilber eine Reflexion erleiden, und ohne auf den thermoskopischen Körper zu wirken wieder zurückgesandt werden. Man mufs also den freien Durchgang mittelst athermaner Substanzen verhüten; allein die meisten dieser Substanzen stofsen vermöge Diffusion die verschiedenen Wärmearten zurück, und man kann sie nicht zur Bekleidung der Thermometerkugeln anwenden, ohne nicht in einen Uebelstand zu verfallen ganz ähnlich dem, welchen man vermeiden will. Die Athermanität, welche für Thermometer, Thermoskope, und überhaupt für alle zum Studium der strahlenden Wärme bestimmten Instrumente unumgänglich ist, mufs nothwendig durch Auflegung einer hinreichend dicken Schicht von Kienrufs auf die Vorderfläche der Instrumente erhalten werden. Diese Substanz, da sie unterschiedlos auf alle die verschiedenartigen Wärmestrahlen wirkt und sie alle in gleichen Verhältnissen absorbirt, ist allein im Stande die Strahlen dem thermoskopischen Körper unter solchen Umständen zuzusenden, dafs eine richtige Messung möglich ist, sey es mittelst der Ausdehnung von Flüssigkeiten oder mittelst der Ablenkungen, welche thermo-elektrische Ströme einer Magnetnadel einprägen. Ein Metallblättchen würde dasselbe bewirken; allein es würde die Empfindlichkeit der Thermoskope zu sehr verringern. Aus demselben Grunde darf man die metallischen Flächen der Thermosäulen nicht im natürlichen Zustande lassen, sondern mufs sie mit Kienrufs be-

streichen, um dem Thermomultiplicator jene erstaunliche Empfindlichkeit, jene bewundernswerthe Pünktlichkeit der Angaben zu ertheilen, welches dieses Instrument für die Lehre von der strahlenden Wärme so unschätzbar macht.

(Einen Anhang, betreffend das Diffusionsvermögen diathermaner Substanzen, im nächsten Heft.)

VI. *Ueber die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung; von Heinrich Rose.*

(Schluſs von S. 464.)

Chromsaures Kali.

Die gleiche Krystallform des schwefelsauren und des chromsauren Kalis veranlafste mich, auch mit letzterem Salze Untersuchungen anzustellen, um zu sehen, ob bei seiner Krystallisation eine Lichterscheinung stattfinden könne. Die Versuche haben auch in der That gezeigt, dafs dieselbe unter ähnlichen Umständen sich zeigt wie beim schwefelsauren Kali.

Gleiche Atomengewichte von neutralem chromsaurem Kali und wasserfreiem schwefelsaurem Natron gaben eine geschmolzene Masse, welche, etwas rasch abgekühlt, der durch's Schmelzen aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron erhaltenen ähnlich war. Sie war scheinbar blättrig durch die Sprünge, welche sie durch's Abkühlen erhalten hatte, und zerbröcklich. Mit Wasser gekocht, fand in der filtrirten heifsen Auflösung beim Erkalten die Krystallisation unter starker Lichterscheinung statt. Die Krystalle waren gelb wie die vom chromsauren Kali, und hatten die Form desselben, welche bekanntlich dieselbe wie die des schwefelsauren Kalis ist. Beim Erhitzen decrepitirten sie stark.

Die quantitative Analyse zeigte indessen, dafs, ungeachtet der tief gelben Farbe, das Salz nur wenig Chromsäure enthielt, und hauptsächlich aus dem Doppelsalze von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron bestand. Die Resultate einer Analyse waren im Hundert folgende:

Schwefelsäure	45,62
Chromsäure	3,11
Kali	41,92
Natron	9,21
	99,86.

Die Sauerstoffmengen in der Schwefelsäure und Chromsäure sind 27,32 und 1,45, im Kali und Natron 7,11 und 2,36. In diesem Salze sind also 1 At. des schwefelsauren Natrons mit 3 At. schwefelsaurem Kali verbunden, und eine nicht sehr bedeutende Menge von Schwefelsäure ist durch ein Aequivalent von Chromsäure ersetzt worden.

Die Krystalle desselben Anschusses indessen waren nicht alle von derselben Zusammensetzung. Bei der Untersuchung anderer Krystalle erhielt ich 46,78 und 47,98 Proc. Schwefelsäure.

Wurde die geschmolzene Masse aus gleichen Atomengewichten von chromsaurem Kali und schwefelsaurem Natron sehr langsam abgekühlt, so wurde sie so bröcklich, dafs sie an manchen Stellen durch gelindes Reiben pulverförmig zerfiel. Mit Wasser auf die gewöhnliche Weise zur Krystallisation gebracht, zeigte sich dann nur eine schwache Lichtentwicklung.

Durch's Zusammenschmelzen von chromsaurem Kali und Chlornatrium gelang es mir nicht, eine Masse zu erhalten, welche durch Behandlung mit Wasser bei der Krystallisation eine Lichterscheinung zeigte. Die ausgeschiedenen Krystalle waren indessen gröfstentheils cubisch und bestanden aus Chlorkalium.

Digitized by Google

Auch durch's Zusammenschmelzen von chromsaurem Kali und kohlensaurem Natron wurde eine Masse erhalten, welche nach der Behandlung mit Wasser beim Krystallisiren keine Lichtentwicklung wahrnehmen liefs.

Das reine Doppelsalz aus chromsaurem Kali und chromsaurem Natron zeigt, auch wenn es nichts von schwefelsauren Salzen enthält, bei der Krystallisation unter denselben Bedingungen, welche bei dem entsprechenden schwefelsauren Doppelsalze beobachtet werden müssen, dieselbe starke Lichtentwicklung wie dieses. Man erhält jenes Salz am besten durch's Zusammenschmelzen von doppelt chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron. Es ist nicht rathsam gleiche Atomgewichte von beiden Salzen zu nehmen; das beste Verhältnifs, um es unter Lichterscheinung krystallisirt zu erhalten, ist, 2 Gewichtstheile vom doppelt chromsauren Kali mit einem des kohlensauren Natrons zusammenzuschmelzen, wodurch man eine muschlig porcellanartige Masse erhält. Diese mufs auf die oft erwähnte Weise mit Wasser gekocht werden.

Die unter Lichterscheinung erhaltenen Krystalle sehen gelb aus, und haben ganz die Form des schwefelsauren Kalis. Beim Erhitzen decrepitiren sie wie dieses. Bei der Untersuchung zeigten sie sich im Hundert zusammengesetzt aus:

Chromsäure	54,40
Kali	36,39
Natron	8,40
	99,19.

Die Sauerstoffmengen in den Bestandtheilen verhalten sich wie 25,04; 6,17 : 2,12. Das untersuchte Salz bestand also aus einem Atom vom chromsauren Natron und 3 At. chromsauren Kali.

Selensaures Kali.

Auch dieses Salz hat, nach Mitscherlich, dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali.

Der so hohe Preis des Selens verhinderte, die Versuche mit diesem Salze auf so mannigfaltige Weise zu wiederholen, wie es bei den schwefelsauren und chromsauren Salzen geschehen ist.

Reines selensaures Kali, dessen Krystalle vollkommen die Form des schwefelsauren Kalis hatten, gab bei der Krystallisation eben so wenig eine Lichterscheinung, wie reines schwefelsaures Kali.

Es wurden gleiche Atomgewichte vom selensauren Kali und vom schwefelsauren Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse gab, mit Wasser auf die oft angeführte Art behandelt, bei der Krystallisation eine starke Lichterscheinung. Der Versuch wurde mehrere Male mit demselben Erfolg wiederholt, als die Flüssigkeit mit den erhaltenen Krystallen abgedampft, die abgedampfte Masse wiederum geschmolzen, und darauf mit Wasser wie gewöhnlich behandelt wurde.

Die unter Lichtentwicklung abgeschiedenen Krystalle decrepitirten beim Erhitzen, und hatten vollkommen die Form des schwefelsauren Kalis. Bei der Untersuchung fand ich sie im Hundert zusammengesetzt aus:

Schwefelsäure	44,68
Selensäure	4,84
Kali	41,38
Natron	9,52
	100,42.

Die Sauerstoffmengen in den Bestandtheilen verhalten sich wie 26,716 : 1,827 : 7,014 : 2,435. Das atomistische Verhältnifs zwischen dem Natronsalze und dem

Kalisalze ist nahe wie 1 Atom des ersteren zu 3 Atomen des letzteren.

Mangel an Selen verhinderte, selensaures Kali mit selensaurem Natron zusammenzuschmelzen, um das selensaure Doppelsalz frei vom schwefelsauren Salze zu erhalten. Unstreitig aber würde ersteres unter denselben Bedingungen wie das schwefelsaure und chromsaure Doppelsalz bei der Krystallisation eine Lichterscheinung gezeigt haben.

Ich habe mich mit einigen Versuchen beschäftigt, um die Lichterscheinung bei der Krystallisation des *Fluornatriums* willkührlich hervorbringen zu können. Aber obgleich ich einmal dieselbe bemerkt habe, so ist es mir jetzt noch nicht möglich, die Bedingungen anzugeben, unter welchen dieselbe bestimmt sich zeigen mufs.

Mit der *salpetersauren Strontianerde* habe ich in dieser Hinsicht keine Versuche angestellt.

Die Lichterscheinungen, welche sich beim Krystallisiren gewisser Körper zeigen, scheinen, wie die Resultate der in dieser Abhandlung erwähnten Versuche ergeben, dadurch bedingt zu werden, dafs das Salz aus einem Zustand in einen andern, isomeren, übergeht. Ein solcher Uebergang ist häufig mit Erscheinungen begleitet, welche von ähnlicher Natur zu seyn scheinen, wie das Leuchten bei der Krystallisation einiger Salze.

Die bekannteste Erscheinung dieser Art ist das plötzliche Erglühen gewisser Oxyde, wie das des Chromoxyds, der Titansäure u. s. w., und die Feuererscheinung bei einigen Mineralien, wie die des Gadolinits u. s. w., beim Erhitzen. Vor der Feuererscheinung sind dieselben leicht in Säuren löslich, oder durch dieselben zersetzbar; nach

derselben sind sie entweder in denselben unlöslich, oder doch wenigstens sehr schwerlöslich und schwer zersetzbar.

Die beiden isomerischen Zustände der arsenichten Säure, der glasartige und der porcellanartige oder krystallinische, unterscheiden sich freilich nicht so auffallend von einander, wie die, welche die so eben erwähnten Oxyde und Mineralien vor und nach dem Erhitzen zeigen; aber sie unterscheiden sich, nach Guibourt, durch ein verschiedenes specifisches Gewicht, welches bei der glasartigen Säure gröfser ist als bei der porcellanartigen. Sie sind beide zwar in Wasser auflöslich, aber nach demselben Chemiker ist die Auflöslichkeit der porcellanartigen Säure in Wasser bedeutender, als die der glasartigen.

Es finden also zwischen den beiden isomerischen Modificationen der arsenichten Säuren und zwischen den der erwähnten Oxyde und Mineralien Analogien statt; denn auch bei letzteren zeigt sich ein Unterschied in dem specifischen Gewichte. Scheerer hat wenigstens bei mehreren Mineralien, namentlich bei einigen Arten von Gadolinit, Orthit und Allanit, welche beim Erhitzen eine lebhafte Feuererscheinung zeigen, und darauf durch Säuren nicht mehr zersetzbar sind, während sie vor dem Glühen leicht von denselben aufgeschlossen werden, das specifische Gewicht nach dem Erhitzen gröfser gefunden, als es vor dem Erhitzen derselben war [1]).

Wenn man indessen die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung, namentlich die, welche sich bei der Krystallisation der arsenichten Säure zeigt, mit der Feuererscheinung vergleichen will, welche beim Erhitzen gewisser Oxyde und Mineralien stattfindet, so zeigt sich doch in einer Hinsicht eine bedeutende Anomalie. Die glasartige arsenichte Säure entspräche dann den nicht geglühten Oxyden und Mineralien, die porcellanartige oder

1) Poggendorff's Annalen, Bd. LI S. 493.

die krystallisirte Säure hingegen den geglühten. Nun aber ist, nach Guibourt, das specifische Gewicht der glasartigen Säure gröfser als das der porcellanartigen, nach Scheerer hingegen haben die Mineralien, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, vor dem Erhitzen ein geringeres specifisches Gewicht, als nach der Feuererscheinung.

Scheerer hat indessen aus zu wenigen Versuchen den Schlufs gezogen, dafs bei allen Substanzen, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, sich nach derselben das specifische Gewicht gröfser zeige. Er selbst führt an, dafs eine ausgezeichnete Art von Gadolinit, der von Ytterby, ihm kein genügendes Resultat gegeben habe; denn obgleich dieser Gadolinit die Feuererscheinung sehr deutlich zeigte, so wurde sein specifisches Gewicht hierdurch nur sehr unerheblich verändert.

Scheerer ist geneigt diese Anomalie dem Umstand zuzuschreiben, dafs dieser Gadolinit von Ytterby in einem Zustand theilweiser Zersetzung und innig mit Magneteisenstein gemengt sey, was indessen wohl nicht der Fall seyn mag. Denn ich habe vor kurzer Zeit bei einem andern Minerale, das beim Erhitzen eine starke Feuererscheinung zeigt, die Bemerkung gemacht, dafs nach dieser Erscheinung das specifische Gewicht desselben nicht unbedeutend geringer geworden war. Es ist diefs der Uranotantal, ein Mineral, das von meinem Bruder beschrieben worden ist [1]). Das specifische Gewicht desselben fand ich 5,617, übereinstimmend mit der Angabe meines Bruders, der dasselbe zu 5,625 gefunden hat. Beim Glühen erleidet es keine Veränderung in seinem absoluten Gewichte, aber das specifische Gewicht verringert sich bis zu 5,489 nach einem, oder bis zu 5,485 nach einem andern Versuche. Das geglühte Mineral wurde

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 555.

fein gepulvert, ehe das specifische Gewicht desselben bestimmt wurde.

Es wäre interessant, das specifische Gewicht des Chromoxyds, der Titansäure, und anderer Oxyde, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, vor und nach dem Glühen zu bestimmen. Diefs kann aber mit grofser Genauigkeit nicht gut ausgeführt werden; denn das specifische Gewicht der ungeglühten Oxyde, welche in den meisten Fällen Hydrate sind, ist schwer, und nicht mit vollkommener Sicherheit zu bestimmen.

Wir sehen indessen, dafs die Feuererscheinung, welche sich beim Erhitzen gewisser Oxyde und Mineralien zeigt, nicht immer mit einer Contraction, sondern auch mit einer Dilatation der Atome verbunden seyn kann. Aber immer ändern sich dabei die chemischen Eigenschaften der Substanz, und sie geht dabei aus einem Zustand in einen andern, isomeren, über.

Wir wissen schon seit längerer Zeit durch Magnus, dafs der Vesuvian und Granat, die freilich beim Erhitzen keine Feuererscheinung zeigen, im geschmolzenen amorphen Zustande ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht haben, als im krystallisirten, in welchem sie sich in der Natur finden, und in dieser Hinsicht ein der arsenichten Säure anomales Verhalten zeigen [1]).

Man kann fragen, ob bei den beiden isomerischen Modificationen der erwähnten Körper aufser den Unterschieden, welche hinsichtlich des specifischen Gewichts und hinsichtlich ihrer Auflöslichkeit oder Zersetzbarkeit in Reagentien, auch ein Unterschied in der specifischen Wärme stattfinde. Wenn nach der Licht- und Feuererscheinung die Körper oft ein geringeres specifisches Gewicht zeigen können, als vor derselben, so mufs man billig zweifeln, dafs die Körper nach der Feuererscheinung

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XX S. 477.

nung eine bedeutende Verringerung in der Wärmecapacität erlitten haben könnten. Dafs man aber in dieser Hinsicht nicht a priori schliefsen kann, zeigt das Wasser im Vergleich zum Eise, welches letzteres ein leichteres specifisches Gewicht als ersteres, und doch eine geringere Wärmecapacität als das Wasser hat.

De la Rive und Marcet haben bei ihren Untersuchungen über die specifische Wärme dieselbe bei der glasartigen arsenichten Säure etwas gröfser gefunden, als bei der porcellanartigen. Erstere geben sie zu 0,1320, letztere zu 0,1309 an [1]). Dieser Unterschied ist sehr gering, und bei den verschiedenen Versuchen, welche über die specifische Wärme eines und desselben Körpers angestellt werden, finden gewöhnlich gröfsere Unterschiede statt, als die angeführten. Auch giebt Regnault die specifische Wärme der arsenichten Säure, ohne indessen zu bemerken, welche Modification derselben er zu seinen Versuchen angewandt hat, durch vier Versuche zu 0,13072; 0,12624; 0,12663 und 0,12696 an [2]), Unterschiede, welche bedeutender sind, als die, welche De la Rive und Marcet bei den beiden Modificationen der Säure fanden [3]).

Regnault in seiner wichtigen Abhandlung über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper erörtert die erwähnte Frage, ob bei den Oxyden, welche beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, die specifische Wärme vor der Erhitzung nicht gröfser als nach der Feuererscheinung seyn müsse. Die Feuererscheinung würde sich dann nach ihm leicht durch

1) *Annales de chimie et de physique, T. LXXV p.* 118.

2) *Comptes rendus*, 1841, *No.* 2, *p.* 58.

3) In der späteren ausführlichen Arbeit von Regnault (*Annales de chimie et de physique, T. I p.* 144) führt derselbe an, dafs er keinen Unterschied in der specifischen Wärme zwischen der glasartigen und porcellanartigen arsenichten Säure gefunden habe, und dafs die glasartige Modification bei 100° porcellanartig werde.

eine plötzliche Verminderung in der Wärmecapacität des Körpers erklären lassen, wodurch schnell aus demselben so viel Wärme, die vorher latent war, entwickelt wird, dafs in dem Augenblicke, wo sie frei wird, eine Erhöhung der Temperatur stattfinden müsse, durch welche in der Substanz die starke Feuererscheinung entsteht, während sie durch die äufsere Hitze nur bis zum dunkeln Rothglühen gebracht wurde.

Er behält sich vor, die Resultate, welche er über diesen Gegenstand angestellt hat, später bekannt zu machen, meint indessen auch, dafs sie sehr schwierig und mannigfaltigen Ungenauigkeiten unterworfen wären. Denn diese Oxyde werden, wie ich schon oben erwähnt habe, als Hydrate erhalten, und behalten hartnäckig beim Erhitzen einen Theil des Wassers, das aus ihnen nur bei einer Temperatur verjagt werden kann, die der, bei welcher die Feuererscheinung sich zeigt, sehr nahe ist. — Auch ich bin der Meinung, dafs die Versuche über die specifische Wärme dieser Oxyde vor und nach dem Erhitzen gewifs lange nicht so genaue Resultate geben werden, wie die, welche in gleicher Hinsicht mit den Mineralien angestellt werden, welche, wie jene Oxyde, beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigen, ohne dabei in ihrem absoluten Gewichte sich zu verändern.

Regnault sucht also die Feuererscheinung beim Erhitzen gewisser Oxyde aus dem Unterschied in der specifischen Wärme derselben im ungeglühten und geglühten Zustand zu erklären. Und in der That, dafs ein solcher stattfinden kann, geht aus einigen von seinen Untersuchungen hervor. Er hat gefunden, dafs bei der Thonerde als Saphir und Corund das Product der specifischen Wärme und des Atomengewichts bedeutend geringer sey, als bei andern Oxyden von derselben Zusammensetzung. Nun verhält sich aber der Saphir und Corund zur gewöhnlichen Thonerde, wie geglühtes Chromoxyd, welches beim Glühen eine Feuererscheinung ge-

zeigt hat, zum ungeglühten, oder wie Rutil und geglühte Titansäure zu ungeglühter, aus ihren Auflösungen durch Ammoniak gefällte Titansäure. Wir können durch blofses Glühen die Thonerde zwar schwerer auflöslich in Säuren machen, aber nicht in den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Zustand versetzen, wie sie im Corund und Saphir enthalten ist. Aber beim Glühen der Thonerde wird auch keine Feuererscheinung bemerkt [1]).

Ich habe mehrere Versuche angestellt, um zu untersuchen, ob Wärme frei wird, sowohl wenn Krystalle unter Lichterscheinung sich aus einer Auflösung ausscheiden, als auch, wenn Oxyde bis zum Entstehen der Feuererscheinung erhitzt werden.

Es wurde ein geräumiger Glaskolben mit einer heifsen concentrirten Auflösung der glasartigen arsenichten Säure in Chlorwasserstoffsäure ganz angefüllt, dann luftdicht mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine sehr lange Thermometerröhre ging. Das entgegengesetzte Ende der gebogenen Röhre tauchte in eine gefärbte Flüssigkeit. Beim langsamen Erkalten, wobei die Krystallisation der arsenichten Säure unter sehr starker und glänzender Lichterscheinung stattfand, stieg langsam, aber gleichförmig die gefärbte Flüssigkeit in die Thermometerröhre, ohne dafs bei diesem Steigen ein Schwanken derselben bei aller Aufmerksamkeit beobachtet werden konnte.

Auch selbst durch die thermoelektrische Kette konnte in der Auflösung der glasartigen arsenichten Säure keine freiwerdende Wärme entdeckt werden. Es wurden dazu zwei an einander gelöthete Wismuth- und Antimonstäbe angewandt, dieselben in die Auflösung getaucht, und die Metalle durch einen Multiplicator mit der Magnetnadel

1) Merkwürdig und nicht gut erklärbar ist es, dafs das Eisenoxyd als Eisenglanz, welcher durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden kann, bei einem gröfseren Werthe obigen Products als Corund und Saphir doch die Form derselben annehmen kann.

verbunden, an welcher indessen keine Schwankungen wahrgenommen werden konnten, während in der Auflösung sich Krystalle unter starker Lichterscheinung bildeten.

Der Unterschied in der specifischen Wärme in der glasartigen und porcellanartigen arsenichten Säure, wie sie De la Rive und Marcet angegeben haben, ist aber auch zu gering, als dafs die Wärme, welche bei der Krystallisation der Säure frei wird, hätte wahrgenommen werden können. Selbst wenn die beschriebenen Versuche gezeigt hätten, dafs eine geringe Menge Wärme bei der Krystallisation frei geworden wäre, so hätte doch die Frage wohl noch erst beantwortet werden müssen, ob die blofse Krystallisation nicht schon diese Erscheinung bewirkt hätte.

In jedem Falle scheint die glänzende Lichterscheinung, welche bei der Krystallisation der glasartigen arsenichten Säure sich zeigt, nicht in einem Verhältnisse mit dem geringen Unterschiede in der Wärmecapacität zu stehen, welche bei den beiden Modificationen der arsenichten Säure nach den Versuchen von De la Rive und Marcet stattfindet.

Aber dasselbe scheint auch bei den Oxyden stattzufinden, welche beim Erhitzen eine starke und glänzende Feuererscheinung zeigen. Denn diese kann nach einigen Versuchen, die ich darüber angestellt habe, nicht durch ein plötzliches Freiwerden von Wärme erklärt werden.

Ich habe diese Versuche mit dem Chromoxyd angestellt, das die Feuererscheinung beim Erhitzen besonders stark zeigt. Ich hatte schon früher bemerkt, dafs, wenn der Versuch in einem dünnen Platintiegel angestellt wurde, dieser während der Feuererscheinung nicht in ein stärkeres Glühen kam, als unmittelbar vor der Erscheinung.

Ich umgab eine hohle Platinkugel, an welche eine

dünne Platinröhre angelöthet war, mit einer bedeutenden Menge von Chromoxyd. Die Platinröhre war mit einer sehr langen gebogenen Thermometerröhre verbunden, welche in eine gefärbte Flüssigkeit tauchte. Das Oxyd wurde durch eine gleichmäfsige Hitze zum schwachen Glühen gebracht, aber während die Feuererscheinung stattfand, konnte nicht bemerkt werden, dafs mehr Luftbläschen durch die Flüssigkeit stiegen, als unmittelbar vor und nach der Erscheinung.

Dieser Versuch, mehrmals wiederholt, gab dasselbe negative Resultat. Es wurde ferner statt der Platinkugel eine Silberkugel angewandt, aber auch durch diese war ich nicht im Stande während der Feuererscheinung eine nur etwas heftigere Entwicklung von Luftbläschen in der Flüssigkeit bemerken zu können. — Wurde hingegen dieselbe Platin- oder Silberkugel mit einer Mengung umgeben, welche bei einer gewissen Erhitzung eine plötzliche Feuererscheinung unter starker Wärmeentwicklung zeigte, so konnte diese an der weit stärkeren Luftentwicklung sehr leicht wahrgenommen werden. Es wurde hierzu ein Gemenge von Salpeter mit Kohlenpulver angewandt, das, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, bei der eintretenden Feuererscheinung nicht nur, wie zu erwarten war, eine weit stärkere Luftentwicklung hervorbrachte, sondern auch den Platintiegel, in welchem der Versuch geschah, zum stärkeren sichtlichen Glühen brachte, was beides bei der Anwendung des Chromoxyds nicht erfolgte.

Wurde Chromoxyd mit sehr dünnem Silberblech geschichtet und bis zur Entstehung der Feuererscheinung geglüht, so konnte durch dieselbe das Silber nicht einmal bis zum anfangenden Schmelzen gebracht werden; es fand sich nach dem Versuche völlig in der Form unverändert in dem Oxyde. Antimon erlitt zwar auf ähnliche Weise eine anfangende Schmelzung, die aber nur durch's Erhitzen, nicht durch die Feuererscheinung her-

vorgebracht wurde; denn bei derselben Hitze verhielt sich Antimon mit geglühtem Chromoxyd eben so. — Wird übrigens Antimon, so wie auch Zink mit Chromoxyd gemengt, so zeigen nur die Theile des Oxyds die Feuererscheinung, welche von den Metallen am entferntesten sind, nicht aber die Theile, welche mit den Metallen in näherer Berührung sich finden.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dafs die Lichtentwicklung bei der Krystallisation einiger Salze mit der analog oder vielmehr identisch zu seyn scheint, welche einige Oxyde und Mineralien bei einem nicht sehr starken Erhitzen zeigen. Bei beiden scheint die starke Lichterscheinung nicht in einem Verhältnifs zu der Veränderung in der Wärmecapacität zu stehen, welche jene Substanzen vor und nach der Krystallisation und nach dem Erhitzen zeigen.

Man kann, wenn das Chromoxyd bis zur Feuererscheinung erhitzt worden ist, in demselben unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur wahrnehmen, obgleich dasselbe wohl von derselben Modification, wie das krystallisirte Chromoxyd ist, das Wöhler durch's Erhitzen des chromsauren Chromchlorids erhalten hat. Auch die bis zum Entstehen der Feuererscheinung geglühte Titansäure zeigt unter dem Mikroskope nichts deutlich Krystallinisches, obwohl sie in allen ihren Eigenschaften, selbst auch in der Farbe, mit dem in der Natur krystallisirt vorkommenden Rutil übereinkommt.

Die Lichterscheinungen, welche man bei der Krystallisation gewisser Salze und beim Erhitzen gewisser Oxyde wahrnimmt, können wir, nach den aus dieser Abhandlung hervorgehenden Resultaten, dem Uebergang aus einer Modification in eine andere, isomere, oder vielmehr dem Uebergang aus einem unkrystallinischen Zustand in den krystallinischen zuschreiben. Wir wissen, dafs ein solcher Uebergang unter Umständen, bei denen keine Lichtentwicklung wahrgenommen werden

kann, mit einer Entwicklung von Wärme begleitet ist. Das merkwürdigste Beispiel dieser Art ist die Beobachtung von Graham, dafs geschmolzener Zucker, bis zu 105° F. abgekühlt, plötzlich bis zu 175° F. sich erhitzt, wenn man ihn rasch und öfter auszieht, wodurch er krystallinisch wird [1]). Eben so entwickelt sich beim Erkalten des geschmolzenen zweifach-arseniksauren Natrons, das dadurch undurchsichtig und krystallinisch wird, bemerkbar mehr Wärme als dieſs beim Erkalten des geschmolzenen zweifach-phosphorsauren Natrons der Fall ist, das nach dem Schmelzen ein farbloses Glas bleibt.

Es kann hierbei wohl die Frage entstehen, ob unter gewissen Umständen die Lichtentwicklung gleichsam ein Aequivalent für die Wärmeentwicklung seyn könnte: Licht und Wärme entstehen in den meisten Fällen gemeinschaftlich, und die Entwicklungen des Lichts sind gewöhnlich von denen der Wärme begleitet. Aber man kennt Lichtentwicklungen, die nur von einer geringen Wärme begleitet sind, wie z. B. die Phosphorescenzen, und wiederum können Körper bei schwacher Lichterscheinung eine hohe Temperatur annehmen. Und so mögen die Lichterscheinungen, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, zu denen gehören, die von einer nicht bemerkbaren Wärmeentwicklung begleitet sind, und die deshalb keine bedeutende Veränderung in der Wärmecapacität hervorbringen.

Ich habe einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob die Lichterscheinungen bei der Krystallisation mit Zeichen von freier Elektricität begleitet sind. Ich bediente mich dazu des von Fechner verbesserten Bohnenberger'schen Elektrometers [2]), auf dessen Kupferplatte ich eine Platinschale stellte, die eine heifse Auflösung der glasartigen arsenichten Säure in Chlorwasser-

1) *Elements of Chemistry, p.* 43.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 231.

stoffsäure enthielt. Während der Krystallisation, die unter starker Lichterscheinung stattfand, konnte keine Divergenz der Goldblättchen wahrgenommen werden.

V. *Ueber die Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur;*

von F. Wöhler.

(Mitgetheilt vom Verfasser.)

Die Seltenheit des Körpers, welcher den Gegenstand der folgenden Untersuchung ausmacht, stellte der Vollendung derselben ein Hindernifs entgegen, dessen Beseitigung nicht in meiner Gewalt stand. Dieser Umstand möge die Unvollständigkeit dieser Arbeit, die noch viele Fragen unbeantwortet, noch manchen Zweifel übrig läfst, entschuldigen. Ich würde mich zu ihrer Publication nicht entschlossen haben, wenn nicht die erhaltenen Resultate, so fragmentarisch sie sind, Verhältnisse von sehr merkwürdiger und, wie mir scheint, eigenthümlicher Art auswiesen, deren vorläufige Kenntnifs vielleicht veranlassen wird, ähnliche Verwandlungsvorgänge bei anderen Körpern aufzusuchen, deren Vorkommen für ein erschöpfendes Studium keine Schwierigkeit haben kann. Jedenfalls behalte ich mir vor, diese Untersuchung zu ergänzen, sobald ich durch den Besitz von neuem Material, das sich glücklicherweise wieder in den Braunkohlen zu Artern zu zeigen anfängt, dazu in den Stand gesetzt seyn werde. Vielleicht giebt übrigens das neue Interesse, welches diese Säure durch das zu beschreibende Verhalten erlangt hat, einen Beweggrund mehr zur Aufsuchung und Entdeckung eines Verfahrens, sie künstlich hervorzubringen. Unter den vielen Versuchen indessen, die ich in

Digitized by Google

dieser Hinsicht angestellt habe, namentlich mit der Bernsteinsäure, die sich nur um 2 Aequivalente Wasserstoff, die sie enthält, von ihr unterscheidet, hat keiner der Erwartung entsprochen. Auch habe ich mich durch Versuche überzeugt, dafs sie nicht etwa in unsichtbarer Form, wie man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen durfte, in den Braunkohlen von Artern eingemischt enthalten ist. — Ich habe es für angemessen gehalten, bei dieser Gelegenheit für den Namen Honigsteinsäure den weniger trivial klingenden und für Zusammensetzungen passenderen Namen *Mellithsäure* (zusammengezogen aus *μέλι* und *λίθος*) vorzuschlagen, um so mehr, als auch in der Mineralogie von Vielen Mellith für Honigstein gebraucht wird.

Ich will einige Worte über die Säure selbst vorausschicken, da dadurch einige frühere Angaben berichtigt werden, die Zusammensetzung der krystallisirten Säure auch früherhin nicht bekannt gewesen ist. Die Zersetzung des Honigsteins geschieht bekanntlich am besten mit kohlensaurem Ammoniak. Selbst ganze Krystalle lösen sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassung von Thonerde, in Ammoniaksalz auf. Diese Thonerde behält indessen nach dem Auswaschen und Trocknen kohlensaures Ammoniak in Verbindung zurück; sie enthält aufserdem eine kleine Menge durch das Ammoniaksalz nicht ausziehbarer Mellithsäure, ohne Zweifel in Gestalt eines sehr basischen Salzes. Löst man sie in Salpetersäure auf, und läfst die gesättigte, durch gelinde Abdampfung concentrirte Lösung einige Tage stehen, so setzen sich daraus sehr kleine, aber sehr scharfe und glänzende, theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle ab, welche in Wasser ganz unlöslich sind. Sie enthalten keine Salpetersäure; beim Erhitzen verhalten sie sich vollkommen wie mellithsaure Thonerde. Die Analyse und die nähere Betrachtung ihrer Form zeigte, dafs sie in der That nichts

anderes sind, als wieder gebildeter Honigstein $= Al_2O_3 + 3C_4O_3 + 18H_2O$. Sie sind theils Octaëder mit Abstumpfungen aller Ecken, theils Octaëder, blofs mit abgestumpften Grundecken, und oft mit so vergrölserter Abstumpfungsfläche, dafs daraus ganz die Form des Hyacinths entsteht.

Das mellithsaure Ammoniak verliert schon beim Kochen seiner Auflösung Ammoniak und verwandelt sich in ein saures Salz. Hat man daher den Honigstein in der Siedhitze mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt, so geschieht es leicht, dafs die Auflösung saures Salz, und dieses dann Thonerde aufgelöst enthält, die bei der Darstellung des Blei- oder Silbersalzes in diese mit übergeht. Bei der Abscheidung aus diesen wird die Säure dann thonerdehaltig, was man um so eher übersieht, da sie dann besser zu krystallisiren scheint. Bei der Analyse gab sie in diesem unreinen Zustande fast doppelt so viel Wasser, als die reine Säure. Man mufs daher bei der Darstellung des Ammoniaksalzes dieses vor Allem thonerdefrei zu erhalten suchen, was man dadurch erreicht, dafs man seine Auflösung, zur Entfernung des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks, längere Zeit im Sieden erhält, dann wieder mit kaustischem Ammoniak sättigt, von der Thonerde abfiltrirt, das Salz krystallisiren läfst und durch wiederholtes Umkrystallisiren, jedesmal unter neuem Zusatz von Ammoniak, reinigt. — Das saure Ammoniaksalz ist viel leichter löslich, als das neutrale; mischt man zu seiner concentrirten Lösung Ammoniak, so gesteht sie zu einem krystallinischen Magma von neutralem Salz.

Zur Isolirung der Säure bereitet man sich das Blei- oder das Silbersalz. Ersteres zersetzt man durch Schwefelwasserstoff, letzteres durch Chlorwasserstoffsäure, deren Ueberschufs sich von der Mellithsäure abdunsten läfst. Sie ist sehr löslich und krystallisirt erst in sehr concentrirter Lösung in Gestalt einer aus sehr feinen

Krystallnadeln verwebten, seideglänzenden Masse. Sie ist luftbeständig, schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme, unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs und Zurücklassung von viel Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verschwindet. In einem Destillationsgefäfse erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste aber wird zerstört.

Die krystallisirte Mellithsäure verliert beim Erhitzen bis gegen 200° kein Wasser. Sie enthält aber, wie die Analyse zeigte, 1 At. oder 15,66 Proc. basisches Wasser; sie ist also $H_2O + C_4O_3$.

0,360 Grm. Säure gaben 0,552 Kohlensäure und 0,059 Wasser. Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Gefunden.
4 At.	Kohlenstoff	305,74	42,58	42,38
3 -	Sauerstoff	300,00	41,76	41,24
1 -	Wasser	112,48	15,66	16,38
		718,22	100,00	100,00.

Ich habe früher angegeben [1]), dafs aus der Auflösung des neutralen mellithsauren Kalis durch Salpetersäure ein sehr schwer lösliches saures Salz gefällt werde, welches in unsymmetrischen sechsseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prismas gerade aufgesetzten Zuschärfung, krystallisirt erhalten werden könne. Ich habe später gefunden, dafs dieses Salz keineswegs das eigentliche saure Salz, sondern dafs es, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, eine constante Verbindung desselben mit einer bestimmten Proportion salpetersauren Kalis ist. Mit Schwefelsäure entwickelt es Dämpfe von Salpetersäure; beim Erhitzen bläht es sich aufserordentlich auf, indem es dabei, unabhängig vom Luftzutritt, ein Verglimmen zeigt. Bei 150° getrocknet, verlor es, ohne zu zerfallen, 7 Proc. Wasser.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. VII S. 332.

In drei Versuchen gab es 30,7 — 30,8 — 29,7 Proc. Kali. Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben zwei Analysen 25,338 und 25,279 Kohlensäure und 11,38 und 12,25 Wasser. Hieraus läfst sich folgende Zusammensetzung berechnen:

	Berechnet.		Gefunden.
1 At. salpetersaures Kali	13,2	30,7 Kali	30,4
4 - zweifach-melliths. Kali	75,1	25,4 Kohlenstoff	25,3
10 - Wasser	11,7		11,8
	100,0.		

In der Wärme verliert das Salz 7 Proc. oder 6 At. Wasser, die übrigen 4 Atome sind nicht ohne Zersetzung des Salzes abscheidbar. Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $KO, N_2O_5 + 4(KO\bar{M} + H_2O\bar{M}) + 6H_2O$ ausgedrückt werden. Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dafs es vorzugsweise salpetersaure Salze sind, welche die sonderbaren Verbindungen dieser Art hervorbringen; es gehören hierzu die Verbindungen von salpetersaurem Kali mit Kalium-Sulfowolframiat (Berzelius) und die von salpetersaurem Silber mit Cyanüren.

Das eigentliche zweifach-mellithsaure Kali ist ein Salz von ganz anderer Beschaffenheit. Ich erhielt es durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit Kali. Es ist viel leichter löslich, als das eben beschriebene, und bildet ansehnlich grofse, durchsichtige Krystalle, die geschoben vierseitige Prismen sind mit Abstumpfungen, und zuweilen auch Zuschärfungen der scharfen Seitenkanten und Abstumpfungen der Endkanten. Beim gelinden Erwärmen verliert es Wasser, und wird milchweifs, ohne zu zerfallen. Aus seiner Auflösung wird durch Salpetersäure das salpeterhaltige Salz gefällt.

100 Th. dieses Salzes, bis zu 180° erhitzt, gaben 17,93 Wasser.

0,347 Grm. durch Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,154 schwefelsaures Kali, also 23,99 Proc. Kali.

0,524 gaben bei der Analyse mit Kupferoxyd 0,486 Kohlensäure, also 25,64 Proc. Kohlenstoff, entsprechend 51,06 Mellithsäure; aufserdem 23,85 Proc. Wasser.

Hiernach ist das Salz zweifach-mellithsaures Kali mit 5 At. Wasser, und besteht nach der Rechnung aus:

		Gefunden.
1 At. Kali	24,96	23,99
2 - Mellithsäure	51,25	51,06
5 - Wasser	23,79	23,85
	100,00.	

In der Wärme gehen daraus $\frac{4}{5}$ des Wassers weg und es bleibt 1 At. zurück, das sich erst bei der Zerstörung der Säure zeigt, das Salz ist also

$$(KO , \bar{M} + H_2O , \bar{M}) + 4H_2O.$$

Die Formen dieses und des vorhergehenden Salzes verdienen wohl näher bestimmt und mit einander verglichen zu werden; vielleicht haben beide dieselbe Form, und zwar die des Salpeters. Man könnte das salpeterhaltige Salz als zweifach-mellithsaures Kali betrachten, worin das 1 At. salpetersaure Kali ein Aequivalent wäre für 10 At. Krystallwasser.

Ich komme nun zu dem sehr merkwürdigen Verhalten des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur. Bis zu 150° erhitzt, verliert dasselbe viel Ammoniak und Wasser, und verwandelt sich in zwei neue, stickstoffhaltige organische Körper, von denen der eine wenigstens entschieden eine Säure ist, und als saures Ammoniaksalz mit dem andern, der in Wasser ganz unlöslich ist, gemengt zurückbleibt. Es ist diefs, wie ich glaube, das erste Beispiel der Erzeugung einer stickstoffhaltigen organischen Säure aus dem Ammoniaksalze einer stickstofffreien.

Diese Umwandlung ist sehr leicht zu bewirken in einem Oelbade, worin man das fein geriebene Salz, auf einer Porcellanschale dünn ausgebreitet, mehrere Stun-

den lang und unter öfterem Umrühren, in einer Temperatur zwischen 150° und 160° erhält, oder so lange, als es noch nach Ammoniak riecht. Die Ammoniakentbindung beginnt schon bei 100°. Uebersteigt die Temperatur 160°, so entstehen secundäre Producte, die das Resultat verwirren. Es ist auffallend, jedoch leicht erklärbar, dafs eine concentrirte Auflösung von mellithsaurem Ammoniak, in einer zugeschmolzenen starken Glasröhre mehrere Stunden lang selbst bis zu 200° erhitzt, durchaus keine Veränderung erleidet.

Nach beendigter Zersetzung ist das Salz in ein blafsgelbliches Pulver umgeändert. Von Wasser wird es in zweierlei Substanzen zerlegt, in einen weifsen Körper, der ungelöst zurückbleibt, und in ein Ammoniaksalz, das sich auflöst. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, läfst die Lösung abfliefsen und wäscht dann den weifsen Körper mit Hülfe der Waschflasche so lange mit Wasser aus, bis das durchlaufende nicht mehr sauer reagirt. Es ist hiezu sehr langes Auswaschen erforderlich, und zwar mit kaltem Wasser, weil durch heifses der weifse Körper, wenn auch nur sehr langsam, verändert wird. Die erhaltene Auflösung wird zur Trockne verdunstet, wobei das neue Ammoniaksalz in Gestalt einer weifsen, kaum krystallinischen Masse zurückbleibt.

In Bezug auf die gleich anzugebenden Eigenschaften schlage ich für den weifsen unlöslichen Körper, als einer Art von Amid, den Namen *Paramid*, und für die Säure im Ammoniaksalze den Namen *Euchronsäure* vor (von εὔχροος, von schöner Farbe).

Das Paramid bildet im trocknen Zustande eine weifse, ziemlich hart zusammengebackene Masse. An der Luft wird es allmälig gelblich, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak. Es ist vollkommen geschmack- und geruchlos. Mit Wasser gerieben, sieht es genau wie mit Wasser zerriebener weifser Thon aus; auch riecht es dann wie befeuchteter Thon. Es ist unlöslich in Was-

ser, Alkohol, Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heifser Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wird es daraus wieder unverändert gefällt. Bei 200° verändert es sich nicht, es verliert kein Wasser. Beim stärkeren Erhitzen verkohlt es sich, entwickelt Cyanammonium, und bildet ein Sublimat, welches theils tief blaugrün und halb geschmolzen ist, theils aus schwefelgelben Krystallnadeln besteht, die durch einen sehr bittern Geschmack ausgezeichnet sind. War bei der Bildung des Paramids die Temperatur zu hoch gestiegen, so enthält es nachher von diesem bitteren Körper eingemengt, der sich nicht mit Sicherheit davon trennen läfst. — Es war leicht zu finden, dafs das Paramid nicht Oxamid war.

Mit vielem Wasser Tage lang gekocht, löst sich das Paramid nach und nach auf. Die Auflösung ist sauer und hinterläfst nach dem Verdunsten ein neu gebildetes Ammoniaksalz. Diese Umwandlung geht mit der gröfsten Leichtigkeit vor sich, wenn man Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf das Paramid einwirken läfst. Man erhält eine sehr saure Auflösung, die nichts anderes enthält, als saures mellithsaures Ammoniak.

Hieraus ging hervor, dafs zwischen dem Paramid und dem mellithsauren Ammoniak eine ähnliche Beziehung in der Zusammensetzung bestehen müsse, wie zwischen den Amiden und den correspondirenden Ammoniaksalzen. Es konnte dadurch entstanden seyn, dafs von 2 At. mellithsaurem Ammoniumoxyd $=C_8H_{16}N_4O_8$, 1 Aeq. Ammoniak und 4 Aeq. Wasser, d. h. noch einmal so viel, als das Salz gebildet enthält, weggegangen waren. Der Rest ist dann $C_8H_2N_2O_4$. Die Analysen haben gezeigt, dafs diefs in der That die Zusammensetzung des Paramids ist, obgleich diese Erklärung seiner Bildung, da sie die zugleich entstehende Euchronsäure unberücksichtigt läfst, nicht ganz exact ist, und es nur unter der

Voraussetzung seyn kann, dafs Euchronsäure und Paramid gleiche Zusammensetzung haben.

I.	0,374 Paramid gaben	0,683	Kohlensäure
		0,052	Wasser
II.	0,366 - -	0,680	Kohlensäure
		0,064	Wasser
III.	0,372 - -	0,695	Kohlensäure
		0,050	Wasser.

Bei einer qualitativen Stickstoffbestimmung wurden Stickgas und Kohlensäuregas genau in dem Verhältnifs von 1 : 8 erhalten. Diese Data geben folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	I.	II.	III.
8 At. Kohlenstoff	50,916	50,48	51,37	51,65
2 - Wasserstoff	1,039	1,54	1,93	1,49
2 - Stickstoff	14,740			
4 - Sauerstoff	33,305			
	100,000.			

Die wichtigste Controle für die Richtigkeit dieser Zusammensetzung war das Verhalten zu Wasser; war sie richtig, so mufste es gerade auf verwandelt werden in zweifach-mellithsaures Ammoniak. Der Versuch hat gezeigt, dafs diefs in der That der Fall ist. Bei der Einwirkung von Wasser treten zu 1 At. Paramid die Elemente von 2 At. Wasser, und bilden damit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Mellithsäure. Diefs geschieht jedoch nur mit Wasser von 200°. Bei 100° geht diese Umwandlung nicht allein sehr langsam, sondern auch nur partiell vor sich, und es bildet sich zugleich euchronsaures Ammoniak, welches sich dann bei dieser Temperatur unverändert erhält. Es war vorauszusehen, dafs die Alkalien dieselbe Verwandlung veranlassen würden; indessen geschieht sie durch diese ebenfalls nicht augenblicklich, sondern das Paramid scheint sich anfangs oder

wenn

wenn kein Ueberschufs von Base vorhanden ist, unverändert damit zu verbinden. Denn übergiefst man Pulver von Paramid mit Kali oder Ammoniak, so verändert es sogleich sein Ansehen; es wird voluminös, flockig und löst sich dann bei Zusatz von Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch Salzsäure, wenn man sie sogleich zumischt, unter milchiger Trübung der Flüssigkeit, ein weifses, unkrystallinisches Pulver gefällt, welches unverändertes Paramid ist. Läfst man aber die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen, so fängt sie an Ammoniak zu entwickeln und von Säuren wird sie dann nicht mehr getrübt. Dagegen zeigt sie nun die eigenthümlichen Reactionen der Euchronsäure. Aber auch diese gehen bald vorüber, und dann findet man in der Auflösung nur Mellithsäure. In der Wärme geht diese Umwandlung augenblicklich vor sich. Bei Anwendung von Ammoniak jedoch scheint die Verwandlung in Mellithsäure nur partiell vor sich zu gehen und ein Theil des euchronsauren Ammoniaks sich unverändert zu erhalten. — Mit der so wieder gebildeten Mellithsäure wurde das krystallisirte Ammoniaksalz und das Silbersalz dargestellt, letzteres analysirt und die Säure daraus abgeschieden.

Es war möglich, dafs das Paramid gebundenes Wasser enthielt, dafs es also eigentlich ein wasserstofffreier Körper wäre $= C_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Zur Beantwortung dieser Frage wurde in sehr verdünntes kaustisches Ammoniak Paramid, um die Bildung von Euchronsäure möglichst zu verhüten, auf einmal in grofsem Ueberschufs geschüttet, die Auflösung von dem Ungelösten abfiltrirt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entstand ein sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen gelbliche Stücke bildete. Bei 150° getrocknet, wurde diese Verbindung rein gelb, und gab nach dem Verbrennen 51,22 Proc. Silber $=55{,}01$ Silberoxyd. Diefs giebt für das Paramid das Atomgewicht $=1187$ (das berechnete $=1201$). Wäre

Digitized by Google

1 At. Wasser weggegangen, so würde das Atomgewicht zu 1088,5 ausgefallen seyn.

0,571 dieser Verbindung gaben 0,476 Kohlensäure und 0,042 Wasser, d. h. der an das Silberoxyd gebundene Körper enthielt 51,22 Proc. Kohlenstoff und 1,81 Wasserstoff.

Wird die Silberverbindung bis zu 200° erhitzt, so wird sie rein braun, verliert auch an Gewicht; es geht aber kein Wasser, sondern Ammoniak weg. Sie hinterläfst dann 52,74 Proc. Silber. Erhitzt man sie bis zum Glühen, so zersetzt sie sich ganz ruhig, indem sie sich schwärzt und Blausäure entwickelt. Diefs zeigt, dafs bei keiner Temperatur der Wasserstoff ohne die gänzliche Zerstörung des Paramids ausgeschieden werden kann.

Euchronsäure. Es wurde erwähnt, dafs die Masse, die nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks bis zu 150° zurückbleibt, durch Wasser in Paramid und in ein lösliches Ammoniaksalz zerlegt wird. Dieses Salz ist saures euchronsaures Ammoniak. War die Zersetzung nicht vollständig, so enthält es saures mellithsaures Ammoniak; war die Temperatur höher gestiegen, so ist es gelb und enthält den gelben bitteren Körper. Es setzt sich in kaum krystallinischen weifsen Rinden ab, ist in kaltem Wasser nur wenig und nur sehr langsam löslich und reagirt stark sauer.

Um die Säure daraus abzuscheiden, löst man es in der kleinsten nöthigen Menge siedenden Wassers auf und vermischt diese Lösung, noch heifs, mit Salzsäure oder Salpetersäure. So wie sie um einige Grade abgekühlt ist, fängt die Säure an, sich in Gestalt eines weifsen krystallinischen Pulvers abzuscheiden: nach dem völligen Erkalten bleibt nur sehr wenig aufgelöst. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus siedend heifsem Wasser; durch sehr langsames Erkalten dieser Lösung kann sie in kleinen, aber bestimmbaren Krystallen erhalten wer-

Digitized by Google

den. Durch Essigsäure wird das Ammoniaksalz nicht zersetzt.

Die Euchronsäure krystallisirt in sehr niedrigen, geschoben vierseitigen Prismen, die mehrentheils auf eigenthümliche Weise zu Zwillingen verwachsen sind. Sie ist sehr schwer löslich, reagirt aber stark sauer und schmeckt ungefähr wie Cremor tartari. In der Wärme verlieren die Krystalle Wasser und werden undurchsichtig, ohne zu zerfallen. Sie scheint bei ungleichen Temperaturen gerade Bruchtheile vom ganzen Wassergehalte zu verlieren; zuweilen erhält man sie in gelblichen gröfseren Krystallen, die auch in der Form von den farblosen verschieden zu seyn scheinen. Aber dann findet man stets Spuren von Ammoniak darin, und es sieht fast aus, als ob sie bei der Krystallisation aus einer salmiakhaltigen Flüssigkeit den Salmiak theilweise zersetzen könne. Bei 200° verliert sie alles Wasser, welches sie ohne Zersetzung abgeben kann.

0,462	Euchronsäure	gaben	0,050	Wasser	=10,82	Proc.
0,174	-	-	0,018	-	=10,34	-
0,386	-	-	0,042	-	=10,88	-
0,203	-	-	0,021	-	=10,34	-

Die berechnete Wassermenge, die sie bei 200° verliert, ist 10,49 Proc. und beträgt 2 Atome.

Sie läfst sich dann bis zu wenigstens 280° erhitzen, ohne weitere Veränderung. Weiter erhitzt, schmilzt sie unter Kochen und Zersetzung, indem sich, wie beim Paramid, Cyanammonium und ein tief grünes, bitter schmekkendes Sublimat bilden. In ihrer Auflösung in Wasser wird sie bei der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Salzäure oder Salpetersäure. Erhitzt man aber krystallisirte Euchronsäure mit einer zu ihrer Auflösung lange nicht hinreichenden Menge Wassers in einem zugeschmolzenen Glasrohre bis zu 200°, so löst sie sich vollständig auf, ohne sich beim Erkalten abzusetzen

denn sie ist nun in saures mellithsaures Ammoniak verwandelt.

Unter allen bekannten organischen Körpern ist die Euchronsäure durch ihr merkwürdiges Verhalten zu metallischem Zink ausgezeichnet. Sie wird dadurch in einen tief blauen Körper umgeändert, der sich aus der aufgelösten Säure auf das Zink niederschlägt. Stellt man das blanke Metall in eine Auflösung von Euchronsäure, so färbt sich seine Oberfläche augenblicklich prächtig blau. Die Farbe ist so intensiv, dafs sich die geringste Spur von Euchronsäure zu erkennen giebt, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf blankes Zink bringt. Der blaue Körper löst sich nicht von selbst vom Metall ab, auch nicht, wenn man es in eine im Sieden befindliche Auflösung stellt. In diesem Falle nimmt der blaue Ueberzug nach und nach eine so intensive Farbe an, dafs er schwarz aussieht, jedoch mit einem deutlichen Scheine in's Rothe, ungefähr wie Indigo. Taucht man nachher das Zink einen Augenblick in sehr verdünnte Salzsäure, so löst sich der blaue Körper ab; man kann ihn nun abfiltriren, auswaschen und trocknen. Er bildet eine schwarze Masse, die kein Zink enthält. Beim gelindesten Erwärmen, selbst auf Papier, wird er augenblicklich durch und durch weifs, und ist dann wieder in Euchronsäure verwandelt. Er verhält sich also vollkommen so, wie es Berzelius beim farblosen Indigo entdeckt hat, nur umgekehrt in Bezug auf die Farbe. Dieses Verhalten der Euchronsäure sieht demnach ganz wie ein Reductionsprocefs aus, und höchst wahrscheinlich ist der blaue Körper eine niedrigere Oxydationsstufe des Radicals dieser Säure. Man könnte ihn dann *Euchronoxyd* nennen, das Radical also *Euchron*. Zu meinem gröfsten Bedauern war es mir, aus gänzlichem Mangel an Material, unmöglich, weitere Untersuchungen über das Verhalten und die Natur des Euchrons

vorzunehmen, welches, wie man sieht, Verhältnisse von theoretischer Wichtigkeit darzubieten verspricht. Nur sein ausgezeichnetes Verhalten zu Alkalien kann ich noch angeben. In Ammoniak, so wie in kaustischem Kali, löst es sich mit der prachtvollsten Purpurfarbe auf, die an Intensität und Schönheit die vom übermangansauren Kali oder vom Murexid noch zu übertreffen scheint. Aber in dieser Auflösung ist es in Berührung mit der Luft so leicht veränderlich, dafs die Flüssigkeit sogleich anfängt, sich von der Oberfläche an zu entfärben, und dafs es hinreicht, sie zu bewegen oder sie auszugiefsen, um sie vollkommen farblos zu machen. — Läfst man Platin, in galvanischer Combination mit Zink, in eine Auflösung von Euchronsäure tauchen, so scheint die Bildung des Euchrons nicht vor sich zu gehen; sie tritt aber augenblicklich ein und giebt sich durch die Purpurfarbe am Platin zu erkennen, sobald man die Säure mit Ammoniak sättigt.

Eine andere Bildungsweise des Euchrons findet durch Eisenoxydulsalze statt. Vermischt man Eisenchlorürlösung mit aufgelöster freier Euchronsäure, so wird diese nicht verändert; fügt man aber dann ein Alkali hinzu, so entsteht ein voluminöser, tief veilchenblauer Niederschlag von grofser Schönheit der Farbe. Man kann ihn nicht unverändert abfiltriren; so wie er an die Luft kommt nimmt er die Farbe von Eisenoxydhydrat an. In Salzsäure ist er ohne Farbe vollständig löslich; Manganchlorür und Zinnchlorür zeigen keine ähnliche Wirkung. Ich habe bereits angeführt, dafs das Paramid, in Alkalien aufgelöst, im ersten Augenblicke die Reactionen der Euchronsäure zeigt; es giebt mit Zink Purpur und mit Eisenchlorür die veilchenblaue Verbindung. Läfst man die Auflösung in Kali eine Zeit lang stehen oder erhitzt sie, so kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein; die aus dem Paramid anfänglich gebildete Euchronsäure

ist dann, unter Ammoniakbildung, in Mellithsäure übergegangen.

Es ist hervorzuheben, dafs sich bei der Bildung des Euchrons durch Einwirkung von Zink auf die siedende Lösung der Euchronsäure, ein Gas (Wasserstoffgas oder Ammoniakgas), jedoch in kaum bemerkbarer Menge, entwickelt. Dafs es frei wird, ist gewifs nur eine secundäre Erscheinung, die vielleicht mit dem Umstande zusammenhängt, dafs sich zugleich in der Flüssigkeit eine kleine Menge eines weifsen Pulvers niederschlägt, welches mellithsaures Zinkoxyd zu seyn scheint; wenigstens enthält es Zinkoxyd und riecht beim Erhitzen aromatisch, wie ein mellithsaures Salz.

Wenn es mir unmöglich war, die Vorgänge bei diesen Erscheinungen genauer zu erklären, so ist es mir wenigstens gelungen, wie ich glaube, die Zusammensetzung der Euchronsäure festzustellen. Die Bestimmung derselben war vor Allem von Wichtigkeit, weil sie den Schlüssel zur exacten Erklärung ihrer Bildung enthielt. Es wurde bereits erwähnt, dafs sie sich mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak verwandelt. Da das Paramid dieselbe Metamorphose erleidet, so mufste in der Zusammensetzung zwischen beiden Körpern eine einfache Beziehung obwalten; sie mufsten entweder isomerisch seyn, und beide dann dieselben Quantitäten von Mellithsäure und Ammoniak hervorbringen, oder die relativen Quantitäten beider Producte mufsten ungleich seyn. Ohne diese Controle wäre es mir, bei den geringen Mengen, die mir zur Untersuchung zu Gebote standen, unmöglich gewesen, die Zusammensetzung mit Wahrscheinlichkeit auszumitteln.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Euchronsäure wurde das Silbersalz und das Bleisalz dargestellt.

Das *Silbersalz* ist ein blafs schwefelgelbes, schweres Pulver, welches aus einer verdünnten Auflösung von sal-

petersaurem Silberoxyd durch freie Euchronsäure gefällt wird. Anfangs löst sich der Niederschlag beim Umschütteln wieder auf; aus einem solchen wieder klar gewordenen Gemische setzt sich aber dann das Silbersalz beim Erkalten ab. Es ist bemerkenswerth, dafs sich dieses Salz nicht in Ammoniak auflöst; es wird aber dadurch verändert und farblos, und schlämmt sich dann so auf, dafs beim Filtriren der gröfste Theil durch das Papier geht. Vielleicht enthält es nun einen andern Körper; jedenfalls enthält es aber nach dieser Einwirkung des Ammoniaks noch Silber. Hat man zu einer siedend heifsen Euchronsäurelösung nur so lange tropfenweise eine neutrale Silberlösung gemischt, als noch Trübung erfolgt, filtrirt dann und mischt zu der Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak, so erhält man einen höchst voluminösen schleimigen Niederschlag, der sich kaum abfiltriren läfst, und beim Auswaschen, wobei das Wasser höchst langsam durchgeht, sich theilweise wieder auflöst. Es scheint dieselbe Verbindung zu seyn. — Salzsäure scheidet aus dem euchronsauren Silber die Euchronsäure wieder mit allen ihren Eigenschaften ab. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Salz ruhig, unter Abscheidung von viel Kohle und Entwicklung eines mit bläulicher Flamme brennenden Gases, das anfänglich aromatisch, wie verbrennende Mellithsäure, nachher wie Cyansäure riecht. Nach Verbrennung der Kohle bleibt das Silber ziemlich fest zusammengesintert zurück.

0,342 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 170° getrocknet, gaben 0,198 Silber = 62,17 Proc. Silberoxyd.

0,396 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 150° getrocknet, gaben 0,2985 Chlorsilber = 60,95 Proc. Silberoxyd.

0,393 Grm. euchronsaures Silberoxyd, bei 200° getrocknet, gaben 0,230 Silber = 62,85 Proc. Silberoxyd.

Nimmt man die letzte Zahl, = 62,85, als die richtigste und in dem Salz 1 At. Silberoxyd an, so wird

hiernach das Atomgewicht der Euchronsäure = 858. Die zweite giebt 930.

0,758 Silbersalz, bei 160° getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,558 Kohlensäure und 0,013 Wasser. Diefs beträgt 20,23 Proc. Kohlenstoff und 0,189 Proc. Wasserstoff (oder 1,71 Proc. Wasser), und zeigt, dafs im Silbersalz auf 1 At. Silber 6 At. Kohlenstoff enthalten seyn müssen.

Das *Bleisalz* wurde durch Vermischen einer siedend heifsen Lösung von Euchronsäure mit einer verdünnten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten. Das Salz setzt sich erst beim Erkalten in mikroskopischen gelben Krystallen ab, die ein lebhaft gelbes Pulver bilden. Wird die abgegossene Flüssigkeit bis zum starken Sieden erhitzt, so trübt sie sich, und setzt einen schweren, *weifsen* Niederschlag ab, der mellithsaures Bleioxyd ist. Das Bleioxyd wirkt also hier, wie die Alkalien.

0,220 euchronsaures Bleioxyd verloren, nach dem Erhitzen bis zu 160°, 0,025 Wasser = 11,36 Proc.

0,195 wasserfreies Salz gaben nach dem Verbrennen 0,0827 Bleioxyd oder 42,41 Proc. Diefs giebt 1893 oder ungefähr ein doppelt so hohes Atomgewicht, als das Silbersalz gab, und zeigt, dafs entweder letzteres 2 At. Silberoxyd, oder das Bleisalz auf 1 At. Base 2 At. Säure enthält.

Erst nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, fand ich, dafs beide Salze, die ich nach dem Erhitzen bis zu 150° — 160° für wasserfrei hielt, in der That noch Wasser enthalten, welches erst bei einer Temperatur weggeht, wobei die Säure selbst zersetzt zu werden anfängt. Es mangelte mir nun aber an Material, um die Analysen mit Rücksicht hierauf zu wiederholen. Nur beim Silbersalz hatte ich zuletzt gefunden, dafs 0,4015 Grm. bereits, bei 150° getrocknet, bei 200° noch 0,0085 oder 2,11 Proc. Wasser verloren. Der nach der gleich anzugebenden Formel berechnete Wassergehalt beträgt

Digitized by Google

2,38, woraus hervorgeht, dafs schon bei 150° das Salz angefangen hatte, Wasser zu verlieren. Hieraus sind die Differenzen in den obigen Analysen des ungleichen Temperaturen ausgesetzten Silbersalzes erklärlich.

Die Analyse der freien, zuvor bis zu 200° erhitzten Euchronsäure gab folgende Resultate:

I.	0,253 gaben	0,448 Kohlens.	= 48,96	Proc.	Kohlenstoff
		0,040 Wasser	= 1,75	-	Wasserst.
II.	0,197 -	0,374 Kohlens.	= 48,70	-	Kohlenstoff
		0,027 Wasser	= 1,51	-	Wasserst.
III.	0,313 -	0,547 Kohlens.	= 48,32	-	Kohlenstoff
		0,040 Wasser	= 1,41	-	Wasserst.

Bei einer Stickstoffbestimmung, die nur einmal, und zwar mit einer gelben, also wahrscheinlich ammoniakhaltigen Säure gemacht, und die auch sonst nicht ganz tadellos ausgeführt wurde, gaben 0,202 Säure 17,49 C.C. Stickgas bei 0°, also 10,98 Proc. Stickstoff.

Diese Resultate scheinen mir, wenn man dabei die Bildungsweise der Euchronsäure und Verhalten zu Wasser bei 200° in Betracht zieht, nur mit der Zusammensetzung $=C_{12}N_2O_6$ vereinbar zu seyn.

Ihr Atomgewicht ist dann =1694,29. Das aus dem Bleisalz abgeleitete Atomgewicht, wenn man 1 At. Wasser abzieht, ist =1781, das aus dem bei 150° getrockneten Silbersalz berechnete, wenn man es verdoppelt und 1 At. Wasser abzieht, =1747. Ich habe schon oben den Grund der mangelnden besseren Uebereinstimmung angegeben. Er gilt auch für die 1,71 Proc. Wasser, die bei der Analyse des Silbersalzes mit Kupferoxyd erhalten wurden.

Das wasserfreie Silbersalz ist dann $2AgO+C_{12}N_2O_6$, das wasserhaltige $=2AgO+C_{12}N_2O_6+H_2O$ und enthält 2,38 Proc. Wasser.

Das bei 150° getrocknete Bleisalz ist $PbO, C_{12}N_2O_6 + H_2O$, und enthält nach der Rechnung 43,56 Proc. Blei-

oxyd. Die Analyse gab 42,41. Das krystallisirte, unverwitterte dagegen ist $PbO, C_{12}N_2O_6 + 5H_2N$. Nach der Rechnung verliert es beim Erhitzen $\frac{4}{5}$ des Wassers oder 12,32 Proc. Der Versuch gab 11,36.

Die bis 200° erhitzte Euchronsäure ist $= 2H_2O + C_{12}N_2O_6$, die krystallisirte enthält aufserdem noch 2 At. Wasser, die beim Erhitzen weggehen und nach der Rechnung 10,48 betragen. Das Mittel von vier Versuchen gab 10,59.

Hiernach erhält man dann folgende Zusammensetzungen [1]):

Das wasserfreie Silbersalz.

		Berechnet.	Gefunden.
$2AgO$	2903,22	63,14	62,85
C_{12}	917,25	19,95	20,23
N_2	177,04		
O_6	600,00		
	4597,51.		

Euchronsäure bis zu 200° erhitzt $= 2H_2O + C_{12}N_2O_6$.

		Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
12 At.	Kohlenstoff	917,25	47,79	48,96	48,70	48,32
2 -	Stickstoff	177,04	9,23	—	—	10,98
6 -	Sauerstoff	600,00	31,26	—	—	27,93
2 -	Wasser	224,96	11,72	15,81	13,70	12,77
		1919,25	100,00			100,00

Das am meisten abweichende Resultat der Analyse I verdient am wenigsten Vertrauen, weil dazu eine gelb-

1) In dem in den Göttingischen gelehrten Anzeigen, No. 5, 1841, enthaltenen Abdruck dieser Abhandlung ist die Zusammensetzung der Euchronsäure anders, als hier berechnet. Ich mufs daher bemerken, dafs die *obigen* Angaben, die sich auf neuere Versuche gründen, als die richtigen und allein gültigen zu betrachten sind.

liche, also jedenfalls nicht vollkommen reine Euchronsäure angewandt wurde.

Das euchronsaure Ammoniak, wie es nach dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks erhalten wird, müfste dann wahrscheinlich nach der Formel $N_2 H_6$, $H_2 O$ + $H_2 O$, $C_{12} N_2 O_6$ zusammengesetzt seyn. Ich habe es analysirt nach dem Erhitzen bis zu 200°, wobei es sich nicht verändert.

0,308 gaben { 0,486 Kohlensäure = 43,62 Proc. Kohlenstoff
0,081 Wasser = 2,91 - Wasserst.

Nach der Rechnung enthält es:

			Berechnet.	Gefunden.
12 At.	Kohlenstoff	917,22	42,98	43,62
10 -	Wasserstoff	62,39	2,92	2,91
4 -	Stickstoff	354,08		
8 -	Sauerstoff	800,00		
		2133,69.		

Die berechnete Zusammensetzung der wasserfreien Euchronsäure ist:

12 At.	Kohlenstoff	917,22	54,138
2 -	Stickstoff	177,04	10,449
6 -	Sauerstoff	600,00	35,413
		1694,26	100,000.

Die Zersetzung des mellithsauren Ammoniaks in höherer Temperatur besteht dann darin, dafs aus 7 Atomen des Salzes entstehen:

2 At.	Paramid	=	$C_{16} H_4 N_4 O_8$
1 -	Euchronsäure	=	$C_{12} N_2 O_6$
4 -	Ammoniak	=	$H_{24} N_8$
14 -	Wasser	=	$H_{28} O_{14}$

7 At. melliths. Ammon. = $C_{28} H_{56} N_{14} O_{28}$.

Bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° in Mellithsäure und Ammoniak metamorphosirt

sich 1 At. Säure mit 3 At. Wasser ($=C_{12}H_6N_2O_9$) zu 3 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

3 At. Mellithsäure	$=C_{12}$	O_9
1 - Ammoniak	$=$ H_6N_2	
		$C_{12}H_6N_2O_9$.

Bei derselben Umwandlung des Paramids bilden die Elemente von 1 Atom Paramid und von 2 Atomen Wasser ($=C_8H_6N_2O_6$) 2 At. Mellithsäure und 1 Aeq. Ammoniak.

2 At. Mellithsäure	$=C_8$	O_6
1 - Ammoniak	$=$ H_6N_2	
		$C_8H_6N_2O_6$.

Auch stellt sich noch die andere Zusammensetzungsbeziehung zwischen Paramid und Euchronsäure heraus, dafs nämlich 3 At. Paramid, $=C_{24}H_6N_6O_{12}$, die Elemente von 2 At. Euchronsäure und 1 Aeq. Ammoniak enthalten, gleichsam als ob Paramid zweifach-euchronsaures Ammoniumoxyd gewesen wäre, welches 2 At. Wasser verloren hätte.

Es ist wahrscheinlich, dafs Paramid und Euchronsäure, für sich der Einwirkung einer begränzten höheren Temperatur ausgesetzt, ebenfalls wieder neue und merkwürdige Verwandlungsproducte erzeugen werden. Immer wenn man mellithsaures Ammoniak, oder Paramid, oder Euchronsäure bis zur Zerstörung erhitzt, erhält man ein tief grünes Sublimat und einen gelben, krystallinischen, bitteren Körper. Ehe ich die oben beschriebene einfache Metamorphose des mellithsauren Ammoniaks bei 150° beobachtet hatte, unterwarf ich eine Portion des Salzes in einer Retorte der trocknen Destillation in einem Metallbad bei einer Temperatur zwischen 300° und 350°. In die Vorlage ging Wasser und Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures über, im Gewölbe der Retorte bildete sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes, und in

viel kleinerer Menge ein weifses, wollig krystallinisches Sublimat. Die Masse in der Retorte war verkohlt. Als sie mit Wasser behandelt wurde, konnte man darin grünlichgelbe, sehr glänzende Krystallnadeln unterscheiden, die aber von der übrigen Masse nicht mechanisch zu trennen waren. Beim Verdunsten hinterliefs das Wasser eine kleine Menge eines sauren Rückstandes. Die ganze Masse in der Retorte wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt, womit eine dunkel blaugrüne Auflösung entstand. Beim Erkalten schieden sich daraus feine, weifse Blättchen, jedoch nur in geringer Menge ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weifse, schimmernde Masse bildeten. Diese verflüchtigte sich ohne Zersetzung zu einem wolligen Sublimat. — Die dunkelgrüne Lösung in Ammoniak, woraus sich diese Substanz abgesetzt hatte, gab bei der Sättigung mit Salzsäure einen dunkel blaugrünen, sich leicht aufschlämmenden, schwer auswaschbaren Niederschlag. Der Menge nach schien er das wesentlichste Zersetzungsproduct zu seyn. Nach dem Trocknen bildete er eine glänzende, schwarze, sich leicht zerbröckelnde Masse, die beim Zerreiben ein dunkelgrünes Pulver gab. Beim Erhitzen scheint sie nichts anderes als Kohle und Cyanammonium zu geben. Aus der von diesem Körper abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich bald nachher kleine gelbe Krystalle ab, die ohne Zweifel mit den anfangs in der destillirten Masse beobachteten Krystallnadeln identisch und wahrscheinlich derselbe bittere Körper waren, den man nach zu starkem Erhitzen dem Paramid beigemengt findet.

VI. *Ueber eine Pseudomorphose von Gyps; von W. Haidinger.*

(Mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Zu den interessantesten Forschungen in dem Gebiete der Mineralogie gehören ohne Zweifel diejenigen, welche sich mit dem Vorkommen einer Species in den Gestalten einer andern beschäftigen. Sie verbinden die reine Mineralogie durch chemische und geognostische Betrachtungen mit der fortschreitenden wahren Einsicht in die aufeinanderfolgenden Processe, welche bei der Bildung unseres Erdkörpers thätig waren.

Ich habe kürzlich einen sehr merkwürdigen Fall an einer längst bekannten Species beobachtet, welche den Gegenstand dieser Mittheilung ausmacht, und der in mancher Beziehung Aufmerksamkeit verdient. Die Localität des Vorkommens ist Göfsling bei Weyer in Oberöstreich.

Die Krystallen ähnlichen Körper, welche aus einer andern Species bestehen, als die, welcher sie ursprünglich angehörten, sind hier in einen Mergelschiefer von grünlichgrauer Farbe eingewachsen. Ihre Form ist sehr unregelmäfsig; man kann sich dieselbe am leichtesten erklären, wenn man annimmt, dafs sie ursprünglich die eines Hexaëders war, dafs die Krystalle aber später, während der fortschreitenden Bildung in der Richtung senkrecht auf die schiefrige Structur des umgebenden Gesteines zusammengedrückt wurden. Wenn Taf. V Fig. 11 das Hexaëder vorstellt, so giebt es Beispiele, wie Fig. 12, wo die Zusammendrückung senkrecht auf die Fläche *a* ging, also noch alle Winkel rechte sind; es giebt aber auch solche, wie Fig. 13, wo der Winkel *ab* ein stumpfer ist, aber *ac* und *bc* $=90^{\circ}$ bleiben; und endlich solche, wie Fig. 14, wo kein Winkel mehr ein rechter

ist. Man würde die Formen, ohne genauere Untersuchung, leicht in der angeführten Folge für niedrige, gerade oder schiefe rechtwinklig vierseitige Prismen, oder für flache Rhomboëder halten. An der Stelle der zusammengedrückten Kanten ist dann meistens ein scharfer Grat zu erkennen, wie dieses in Fig. 12, 13 und 14 angedeutet ist.

Wenn man diese ziemlich stark durchscheinenden röthlichweifsen Körper entzweibricht, so entdeckt man auf den ersten Blick, als Ausfüllung des Kerns, Fig. 15, die grofsen, vollkommen theilbaren Individuen von Gyps, dem prismatoïdischen Euklas-Haloïde von Moh's, erstaunt aber billig bei dieser Bemerkung über die viel gröfsere Härte der das Ganze einschliefsenden Haut, welche sich jedoch bei genauerer Betrachtung als aus Dolomit, dem makrotypen Kalk-Haloïde von Mohs, bestehend zeigt. Es sind eine Menge mikroskopisch kleiner glänzender Rhomboëder von der Form $R+1$, deren Axenkanten $=79°\ 36'$ sind, die sich früher als der Gyps gebildet haben müssen, da sie sich in glatten glänzenden Flächen von demselben ablösen lassen. Bei näherer Betrachtung zeigen sich hin und wieder Stellen, wie bei *c*, Fig. 15, wo diese Haut durch die Fortbildung der Gypsindividuen gleichsam abgebrochen, von ihrer früheren Stelle verdrängt wurde.

Was waren aber die ursprünglichen hexaëdrischen Krystalle, von deren Substanz nun keine Spur mehr übrig ist? Die Aehnlichkeit der Pseudomorphose von Göfsling mit einem Vorkommen von Steinsalz in dem Salzthon der benachbarten Steinsalzformationen ist so grofs, dafs ich zuerst auch diese in Bezug auf den Geschmack prüfte, und erst durch den Mangel desselben auf ihre genauere Untersuchung geleitet wurde. Auch die Steinsalzkrystalle zeigen diese Unregelmäfsigkeit in der Gestalt ihrer Hexaëder, nur dafs die der Pseudomorphosen noch stärker zusammengedrückt erscheinen.

Zur Erklärung der Bildung dieser Pseudomorphosen

dürfen wir also annehmen, dafs sich erst Steinsalz-Hexaëder in Thon bildeten, diese durch Pressung, umgeben von einer, andere Stoffe, insbesondere schwefelsauren Kalk, enthaltenden Lösung, nach und nach ausgewaschen wurden, während welcher Zeit sich zuerst die Krystalle von Dolomit an der Stelle der Oberfläche der Salzkrystalle ansetzten, bis zuletzt, bei genugsamer Verdichtung der Lauge und Druck, die Gypsindividuen angeschossen sind.

Die Stücke, an welchen ich die vorgehenden Bemerkungen machte, wurden vor zwei Jahren von Hrn. Gustav Rösler bei Gelegenheit einer amtlichen Bereisung in der Nähe von Göfsling, bei Weyer, in Oestreich angetroffen, und für das geognostische Museum der Hofkammer im Münz- und Bergwesen eingesendet. Ich verdanke ihm auch die Nachricht, dafs sie in Massen von wenigen Lachtern Mächtigkeit und Erstreckung mit Jurakalk vorkommen. Sie sind insbesondere noch von Gyps begleitet, welcher letztere zum landwirthschaftlichen Behufe im Grofsen gewonnen wird; doch sind die geognostischen Verhältnisse überhaupt, besonders auch zu der in der Nähe vorkommenden Steinkohle, noch nicht mit vollkommener Deutlichkeit ausgemittelt.

Bei Gelegenheit der Vergleichung dieser Pseudomorphosen mit den Erscheinungen an den Steinsalz-Hexaëdern im Salzthon, in der Sammlung der k. k. montanistischen Hofkammer habe ich noch mehrere analoge Fälle beobachtet, welche ich hier kürzlich erwähnen will.

Es ist natürlich zu fragen, wie es möglich sey, dafs bei der Veränderung der äufseren Form durch Druck die Theilbarkeit nicht endlich auch aus dem rechten Winkel trete. Dieses geschieht nun freilich nicht, so wenig als die unregelmäfsige äufsere Form fernerhin der wahren Structur entspricht; aber der Druck veranlafst, dafs, was früher nur ein Individuum war, sich in mehrere fast parallel stehende trennt, wie man diefs an den Theilungs-

lungsflächen erkennt, welche das Ansehen von Fig. 16 annehmen, oder auch gekrümmt erscheinen. Wird der Druck gar zu stark, so gehen Veränderungen im Innern vor.

Bei einer Varietät von Aussee, in Salzthon eingewachsen, stellt der Querschnitt Fig. 17 die Wirkung der Veränderung vor. Nur der kleine Kern *a* ist noch Steinsalz, die dicke Haut *b* besteht aus Polyhalit, mit einzelnen um und um ausgebildeten Krystallen von Quarz *c*, von der gewöhnlichen Form der Pyramide in Combination mit dem Prisma.

Auch in dem Salzgebirge von Hallstadt kommen die in Salzthon eingewachsenen Hexaëder vor. Fig. 18 stellt die Wirkung des Druckes vor, indem die Kanten ganz in Salztrümmer durch den Thon hindurch ausgepreſst sind. Diese Varietäten besitzen eine fleischrothe Farbe.

Das sogenannte Würfelsalz, gleichfalls in Salzthon eingewachsen, von Hall in Tyrol, worin eine Varietät vom Menzwerke, Fig. 19, im Durchschnitte darstellt, zeigt diese Veränderung durch den Druck an allen seinen Kanten. Das Salz fängt an zu verschwinden, die Flächen sind bereits mit einer dünnen Haut von Anhydrit- und Dolomitkrystallen überzogen. Die Auflösung geht weiter, und endlich kommen Varietäten vor, in denen das Salz gänzlich entfernt ist, und die im Innern wieder mit Salzthon ausgefüllt sind, so daſs sich nur mehr die unauflösliche Rinde als äuſserer Umriſs des Hexaëders in Thon eingewachsen darstellt.

Bei einer Varietät von Kolowrat Schachtricht zu Hall in verhärtetem Thon ist die Pseudomorphosenbildung bereits vollendet. Die stark zusammengedrückten Ueberreste der Räume, welche früher Salz-Hexaëder enthielten, sind nun von Anhydrit in körniger Zusammensetzung, gewöhnlich nur drei bis vier Individuen in einem derselben, erfüllt. Es ist also nicht der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, wie wir ihn bei der Varietät von Göſs-

ling antrafen, sondern der wasserlose, welcher hier als letztes Product der fortschreitenden Veränderung übrig blieb.

Wenn wir mit den eben beschriebenen Arten des Vorkommens die längst bekannten der *Chaux sulfatée épigène* Haüy's von Pesay und Aussee vergleichen, in welchen Gyps nach Anhydritformen gebildet ist, während hier Gyps, Anhydrit, Dolomit, Quarz in den früher von Steinsalz erfüllten Räumen erscheinen, so zeigt sich das grofse Interesse, mit welchem wir billig bei der Mannigfaltigkeit der Beobachtungen, unsere Aufmerksamkeit diesen Erscheinungen in den Salzformationen weihen sollten.

VII. *Uebet die Zusammensetzung des Asbests von Schwarzenstein im Zillerthale in Tyrol; von Meitzendorff.*

Diese Abänderung des Asbests zeichnet sich durch die Länge ihrer Fasern und durch eine weifse Farbe aus.

1,670 Grm. wurden, in fein zerschnittenem Zustande, mit kohlensaurem Natron so gut als möglich gemengt und geglüht. Die gut zusammengesinterte Masse wurde darauf durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dann bis zur Trocknifs abgedampft, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und die Kieselsäure durch Wasser abgeschieden. Die letztere war =0,933 Grm.

In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, das Ganze mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag, aus welchem Kali keine Thonerde auszog, zur Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul mit kohlensaurer Baryterde u. s. w. behandelt. Das Eisenoxyd wurde aus seiner Auflösung mit Ammoniak gefällt. Es war =0,080=0,071 Eisenoxydul.

Das Manganoxydul wurde, wegen der ihm noch beigemengten Antheile von Kalkerde und Talkerde, durch Verwandlung desselben in Schwefelmetall, von diesen getrennt. Das erhaltene Schwefelmangan gab nach dem Glühen =0,020 Manganoxydoxydul =0,018 Manganoxydul.

Aus den von dem Eisen- und Manganoxydul getrennten Flüssigkeiten wurde durch Oxalsäure die Kalkerde gefällt. Nach dem Glühen gab sie 0,527 kohlensaure Kalkerde =0,296 Kalkerde.

Aus der von der Kalkerde befreiten Flüssigkeit wurde durch phosphorsaures Natron die Talkerde gefällt. Nach dem Glühen gab sie 0,926 phosphorsaure Talkerde =0,339 Talkerde.

Es enthalten also 100 Theile des Asbests:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	55,869	29,023	
Talkerde	20,334	7,870	14,090
Kalkerde	17,764	4,989	
Eisenoxydul	4,309	0,981	
Manganoxydul	1,115	0,250	
	99,391.		

Da die Kieselsäure fast genau zwei Mal so viel Sauerstoff als die Basen enthält, so folgt daraus, dafs der untersuchte Asbest ein Zweidrittel-Silicat sey, der Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{C}a^3\\ \dot{F}e^3\\ \dot{M}n^3\end{matrix}\right\} \ddot{S}i^2$$

gemäfs.

Vor dem Löthrohre schmilzt dieser Asbest an den Endpunkten der Fasern nicht sehr schwer zu einer bräunlichen Masse.

Dieser Asbest hat folglich ganz die Zusammensetzung des reinen, thonerdefreien Augits, während der von Bonsdorf untersuchte Asbest aus der Tarentaise die Zusammensetzung der Hornblende ($\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}^3\,\ddot{S}i^2$) zeigt, die freilich nicht sehr von der ersteren abweicht, da das Sauerstoffverhältnifs, welches, wie oben angeführt, $= 4 : 8$ ist, bei jener sich $= 4 : 9$ findet. Es scheint demnach ohne Zweifel, dafs die Benennung Asbest nicht einem bestimmten Mineral, sondern einem Zustande angehört, in den mehrere Mineralien übergehen können.

Die vorstehende Untersuchung wurde in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Rammelsberg angestellt.

VIII. *Zerlegung des Wassers aus dem Bohrloch von Grenelle.*

In 100000 Th. des Wassers aus diesem Bohrloch, nachdem es seine gröfste Tiefe von 548 Meter (1687 Par. Fufs) erreicht, fand Hr. Payen kohlensauren Kalk 6,80, kohlensaure Bittererde 1,42, doppeltkohlensaures Kali 2,96, schwefelsaures Kali 1,20, Chlorkalium 1,09, Kieselerde 0,57, gelbe Substanz 0,02, organische stickstoffhaltige Substanz 0,24 (Summa 14,30). 100 Liter Wasser, im Moment des Heraussprudelns aufgefangen, enthielten 1,8 Liter Gas, bestehend aus 0,15 Kohlensäure und 16,5 Luft, worin Sauerstoff und Stickstoff wie 22 : 78. Verglichen mit dem Seinewasser enthält es eben so viel Kieselerde, aber nur halb so viel Kalksalze, und darunter keinen Gyps. Die Zusammensetzung des Wassers hat sich seit seinem ersten Erscheinen wenig verändert, nur hat, wahrscheinlich in Folge der Erwärmung der Röhren das Bicarbonat und das Gas ein wenig abgenommen. (*Compt. rend. T. XII p.* 578.)

IX. *Ueber ferneres Vorkommen des Vanadins in den verschiedenen Kupferschiefer-Schlakken und metallischen Producten von den Mannsfelder Hütten, von Sangerhausen in Thüringen und der Friedrichshütte bei Richelsdorf in Hessen;*

von Carl Kersten in Freiberg.

Vor einiger Zeit habe ich in diesen Annalen mitgetheilt, dafs die blauen Schlacken von dem Verschmelzen der Kupferschiefer im Mannsfeldischen *Vanadin* enthalten. Seitdem habe ich die Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt, und nicht allein in allen blauen Schieferschlacken von den verschiedenen Mannsfelder Kupferhütten, die ich zu prüfen Gelegenheit hatte, Vanadin gefunden, sondern auch, wie zu vermuthen stand, in den anders gefärbten Erzschlacken, z. B. den schwarzen und grauen, obschon in den letzteren in sehr kleinen Mengen. Diese Beobachtungen machten es im hohen Grade wahrscheinlich, dafs auch die Schlacken von der Kupferhütte bei *Sangerhausen* in Thüringen, welche Hütte ebenfalls Kupferschiefer verschmilzt, Vanadin enthalten würden, und da mir eine sehr vollständige Sammlung Sangerhäuser Kupferschiefer-Schlacken von verschiedener Färbung und Beschaffenheit zur Verfügung stand, so nahm ich Veranlassung, auch diese Schlacken (acht Varietäten, blaue, schwarze, braune, graue u. s. w.) auf Vanadin zu prüfen. Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich, dafs diese Schieferschlacken von Sangerhausen *sämmtlich* Vanadin enthalten, und zwar die blauen und schwarzen am mehrsten, die braunen und grauen am wenigsten. — Hierauf wurden drei Varietä-

ten Kupfererz-Schlacken von der Friedrichshütte, unweit *Richelsdorf* in Hessen, welche gleichfalls Kupferschiefer zugute macht, untersucht. In allen gab sich ein Gehalt von Vanadin deutlich zu erkennen.

Die Vermuthung liegt demnach sehr nahe, dafs *das Vanadin ein wesentlicher Begleiter der Mannsfelder Kupferschiefer-Formation und ihrer Fortsetzung zu Richelsdorf* u. s. w. sey.

Jene kupfer- und eisenvitriolhaltigen Wässer, welche diese Ablagerungen veranlafsten, und deren Zersetzung die Bildung der verschiedenen Kupfererze, die darin angetroffen werden, bewirkte, müssen daher wohl auch Vanadinvitriol enthalten haben, — ein Salz, welches leichtlöslich in Wasser ist, und im Aeufsern dem Kupfervitriol sehr ähnelt.

In welchem Zustande das Vanadin in den Kupferschiefer enthalten ist, und welche der darin vorkommenden Mineralien Veranlassung zum Vanadingehalte der bei dem Verschmelzen der Schiefer fallenden Schlacken geben, — darüber hoffe ich bald Aufschlufs zu erhalten.

Da die blauen Kupferschiefer-Schlacken eine ähnliche Farbennüance wie die blauen Vanadinoxyd-Verbindungen zeigen, so rechtfertigt sich wohl die Vermuthung, dafs sie ihre Farbe vielleicht diesem Metalloxyde zu danken haben könnten! In den schwarzen und braunen Schlacken möchte die blaue Farbe wohl, bei den ersten durch die überwiegende Menge von Eisenoxydul, bei den zweiten durch das Kupferoxydul, welches sich bei dem Erkalten derselben theilweise ausscheidet, verdrängt worden seyn. Analoge Erscheinungen bemerkt man öfters, so wird z. B. die blaue Farbe von Kobaltgläsern ganz verdrängt, und diese erscheinen dunkelgrün oder schwarz, wenn sie eine gewisse Menge von Eisenoxydul aufgenommen haben. — Möglich wäre es indessen auch, dafs das Molybdän nicht ganz ohne Einfluſs auf die blaue Farbe der Kupferschiefer-Schlacken sey,

aber unbegründet ist die mehrfach geäufserte Meinung, dafs diese Färbung durch Kobaltoxydul bewirkt werde. — Wäre diefs der Fall, so würde diese Färbung bei Behandlung dieser Schlacken mit Borax vor dem Löthrohre nicht verschwinden! — Auch verschwindet sie, wenn die Schlacken für sich allein geschmolzen werden, hierbei erscheinen sie dunkelgrün oder schwarz. — Um darüber Gewifsheit zu erlangen, ob das Vanadin bei dem Verschmelzen der Kupferschiefer auch in die *metallischen Schmelzproducte* übergehe, wurden mehrere derselben darauf untersucht. Diefs geschah auf die Weise, dafs gröfsere Quantitäten ($\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund) durch mehrmaliges Glühen an der Luft so vollständig als möglich oxydirt wurden, worauf man sie mit Soda und Salpeter mehrere Stunden stark glühte. Die geschmolzenen Massen wurden mit siedendem Wasser ausgelaugt, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt, zur Trocknifs verraucht, und nach bekannten Methoden auf Vanadin geprüft. Ich fand auf diese Art dieses Metall nicht allein in den Kupfersteinen, Schwarzkupfer u. dergl, sondern auch in *Gaarkupfer*, woraus hervorgeht, dafs das Vanadin das Kupfer theilweise, durch alle Schmelzoperationen, gleichwie Silber, Eisen, Nickel u. s. w. begleitet.

Der Umstand, dafs die oxydirten Verbindungen des Vanadins sehr hervorstechende Eigenschaften besitzen, auf dem nassen Wege die empfindlichsten Reactionen bewirken, und das metallische Vanadin sich leicht mit anderen Metallen vereinigt, läfst muthmafsen, dafs dasselbe bei dem Kupferschiefer-Schmelzprocesse keine ganz indifferente Rolle spielen dürfte. — Da das Vanadin ganz ungeschmeidig ist, und auch die Legirungen dieses Metalles, welche Berzelius darstellte, *nicht geschmeidig* waren, so ist die Frage, ob nicht vielleicht manche Erscheinungen bei dem Gaarmachen der Schwarzkupfer aus Kupferschiefern, welche man bisher alleinig bald einem Gehalte des Kupfers an Kupferoxydul, bald an Kohlen-

stoff, Eisen, Blei u. s. w. zuschrieb, *theilweise* auf Rechnung eines Vanadingehaltes kommen möchten!

Freiberg, d. 20. Febr. 1841.

X. *Ueber das Verhältnifs der Wärmeleitung von Kupfer, Eisen und Platin; von N. W. Fischer in Breslau.*

Bei der Untersuchung über die Ordnung, welche die Metalle in Beziehung auf Fortleitung der Wärme von einem Ende zum andern beobachten, ist weder dem Grade der erregten Wärme, noch den Dimensionen der angewandten Metalle ein Einfluſs auf diese Reihefolge zugeschrieben worden, d. h. man nahm an, daſs die Stellung der vergleichenden Metalle in dieser Reihe dieselbe bleibt, gleichviel bis zu welcher Temperatur das eine Ende derselben erhitzt werde und von welcher Dicke die Metalle angewendet werden; obgleich die Verhältnifszahlen, welche aus der Zunahme der Temperatur an dem entgegengesetzten Ende hervorgehen, nach diesen Umständen natürlich verschieden ausfallen müssen. Eine Zusammenstellung der keinesweges ganz übereinstimmenden Resultate habe ich im Juli 1839 in der schlesischen Gesellschaft gegeben. S. Uebersicht der Arbeiten etc. der schlesischen Gesellschaft v. J. 1839, S. 66.

Despretz, welcher mit weit dickeren Metallstäben als seine Vorgänger experimentirte, giebt dem Platin eine weit höhere Stelle in der Metallreihe als bisher angenommen worden ist, und auch nach Aller Erfahrung mit dünnen Drähten oder Blechen sich herausstellt, so daſs nach der Verhältnifszahl (981), welche er dem Platindraht zutheilt, es unmittelbar nach dem Golde (1000), und vor dem Silber und Kupfer zu stehen kommt. Die-

sen Widerspruch zwischen den übereinstimmenden Angaben der früheren Beobachter und dem Resultat von Despretz habe ich 1830, indem ich einige Versuche über die schlechte Leitung des Platins mittheilte (siehe Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 507), dadurch zu erklären gesucht, dafs ich annahm die Stellung gewisser Metalle zu einander in Hinsicht der Wärmeleitung, könne bei einer bedeutenden Verschiedenheit in der Dimension sich umkehren, so dafs wenn von zwei Metallen, z. B. von Platin und Kupfer, wenn sie als dünne Drähte angewendet werden, wobei zugleich beim Erhitzen an dem einen Ende das entgegengesetzte nur eine geringe Temperaturerhöhung annimmt, das letztere sich als ein besserer Wärmeleiter als das erstere zeigt, das Umgekehrte erfolgen könne, wenn sie in weit dickeren Dimensionen angewandt werden, wobei zugleich eine höhere Temperatur in dem erhitzten entgegengesetzten Ende hervorgebracht wird. Berzelius hingegen hatte diesen Widerspruch dadurch zu heben gesucht, dafs er die Zahl 981, die Despretz dem Platin zutheilt, als einen Fehler bezeichnete und sie in 381 verwandelte.

In dem angeführten Aufsatz (Uebersicht der Arbeiten etc.) habe ich die Gründe angegeben, durch welche ich mich veranlafst finde die Zahl 981 für Platin nach wie vor als die richtige anzuerkennen, wie solche auch in der neuesten Ausgabe von Despretz: *Traité élementaire de physique. Sixième Edition. Bruxelles* 1840. *p.* 125, unverändert beibehalten worden ist [1]). Um diese

1) Indem Despretz die Metallreihe mit denselben Verhältnifszahlen, wie er sie in den *Annal. de chim. et phys. XXVI, p.* 422, im J. 1827, angegeben hat, mittheilt, fügte er hinzu: „*Ces résultats sauf celui qui est relatif au platin, ont été confirmés par les experiences de* Forbes;" und später „M. Forbes *place le platin entre le fer et l'etain.* Das Nähere von Forbes Versuchen ist mir jedoch nicht bekannt, ich weifs daher nicht, welche Dimension die von ihm angewandten Metalle hatten.

Ansicht näher zu prüfen liefs ich mir von Kupfer, Eisen und Platin einen gleich dünnen und gleich dicken Draht dergestalt bereiten, dafs jeder derselben, an beiden Enden in einem rechten Winkel gebogen, zwei Schenkel hatte. Die dicken Drähte hatten 1,7 Lin. — da ich mir keinen dickeren Platindraht verschaffen konnte — die dünnen 0,3 Par. Linie im Durchmesser. Die Schenkel an jedem Ende betrugen 1″ 2‴ — die des dickeren Drahts etwas weniger — und der mittlere Theil 6″ 6‴. Die Versuche wurden dergestalt gemacht, dafs die Drähte auf zwei Glasstäbchen, mit den Schenkeln nach unten gekehrt, auflagen, von denen der eine erhitzt und der andere in ein kleines Porcellannäpfchen gestellt wurde, welches, mit einer gleichen geringen Menge Oel gefüllt, ein Thermometer enthielt. Die Temperatur, bis zu welcher die Drähte an dem einen Ende erhitzt wurden, war 100° oder 220°. Im ersten Fall wurden die Schenkel der drei Metalle durch Pfropfen in dem Deckel eines Gefäfses befestigt, in welchem Wasser so lange im Kochen erhalten wurde, als noch ein Steigen eines der Thermometer in dem Näpfchen mit Oel, welches den zweiten Schenkel des Drahts enthielt, wahrgenommen wurde. Im zweiten Fall tauchten die drei Schenkel gleich tief in ein Gefäfs mit Oel, welches vermittelst eines Sandbades bis zu der Temperatur von 220° erhitzt, und so lange bei dieser Temperatur erhalten wurde, bis am entgegengesetzten Ende die Thermometer eine stationäre Temperatur zeigten.

Die erhaltenen Resultate sind folgende: Bei den dünnen Drähten blieb die Ordnung dieser Metalle in Hinsicht der Wärmeleitung für beide Temperaturen dieselbe, nämlich Kupfer, Eisen, Platin. Obgleich die Verhältnifszahlen, welche aus der Temperaturerhöhung, nach Abzug der Lufttemperatur, hervorgehen, sehr verschieden sind, wie solches nothwendig nach dem verschiedenen

Verhältnifs der Mittheilung der Wärme an die Luft etc. der Fall seyn müfste.

Beim Erhitzen bis 100° verhielten sich nämlich diese Wärmeüberschüsse von Kupfer, Eisen und Platin

	=	12.	7. 6
bei 220°	=	43.	32. 30.

Bei den dicken Drähten hingegen zeigten Eisen und Platin ein entgegengesetztes Verhältnifs bei der höheren Temperatur von dem bei niedriger, während Kupfer dieselbe Ordnung beibehielt; bei 100° waren nämlich die

Verhältnifszahlen		20.	5. 4.
bei 220°		26.	8. 9.

Der Grad der Wärme, bei welchem diese Umkehrung der Stellung zwischen Platin und Eisen den Anfang nimmt, ist nicht immer gleich, da hier verschiedene Umstände von Einfluſs sind, doch fand ich ihn im Durchschnitt von mehreren Versuchen bei 150° bis 160°. Wenn nun bei diesen Versuchen, bei welchen die Dimension des dicken Drahts noch nicht drei Mal die des dünnen beträgt, und bei der nicht bedeutenden Erhitzung bis zu 220° diese Umkehrung des Verhältnisses zwischen Eisen und Platin stattfindet, so ist es nicht auffallend, wenn Despretz bei der Anwendung von so dicken Metallstäben von 21 M.M. Seite, also bei einer Dimension, welche die von anderen Beobachtern angewandten wohl 40 bis 50 Mal übertrift, und bei der bedeutenden Erhitzung, die er an dem einen Ende bewirkt, eine Umkehrung in der Ordnung selbst zwischen Silber und Platin wahrgenommen hat.

XI. *Bemerkungen über das Gefrieren des Wassers.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Kries.)

Gotha, den 25. April 1841.

— Hrn. Prof. August's Beobachtung über das Gefrieren und Nichtgefrieren des Wassers im Vacuo [1]) habe ich schon früher bei einem schönen doppelten Wasserhammer, den unser Cabinet aus der Sammlung des Herzogs Ernst II besafs, zu machen Gelegenheit gehabt. Dieser hatte manchen Winter, in einem verschlossenen Schrank des Cabinets ruhig hängend, glücklich überstanden, aber in dem strengen Winter von 29 bis 30 war er zu meinem grofsen Leidwesen entzwei gefroren, und Eis und Wasser herausgefallen, so dafs ich über die Beschaffenheit des ersteren nichts wahrnehmen konnte. Bei welchem Grad der Temperatur diefs geschehen war, kann ich nicht sagen; denn da meine Wohnung nicht mit dem Cabinet zusammenhängt, so gehen oft mehrere Tage hin, ehe ich in dasselbe hineinkomme.

Eine andere artige Beobachtung über das Gefrieren des Wassers hatte ich einmal Gelegenheit bei einem elektrischen Feuerzeuge zu machen, das in einer sehr kalten Nacht, in einer kalten, nie geheizten Stube, unweit dem Fenster, gestanden hatte. Die schöne gläserne Kugel desselben, von ungefähr 8 Zoll Durchmesser, war ganz mit Wasser gefüllt, und ich glaubte am Morgen nichts gewisser, als sie entzwei zu finden. Aber nein, sie war ganz, und das Wasser vollkommen hell und flüssig. Vorsichtig öffnete ich den Hahn und liefs einiges Wasser heraus, um dem zurückbleibenden Raum zur

1) Annalen, S. 184 dieses Bandes.

Ausdehnung zu verschaffen, wenn es gefrieren sollte. darauf faſste ich die Kugel bedächtig zwischen beide Hände und trug sie langsam in die daranstoſsende warme Stube. Aber kaum war ich hineingetreten, so war auch schon ein Theil des Wassers gefroren, indem das Ganze sich mit einer Menge kleiner Eisnadeln anfüllte. Hier war also die geringe Bewegung, trotz der Wärme meiner Hände und der Stubenluft, hinreichend das Gefrieren zu erzeugen, da der dazu erforderlichen Ausdehnung des Wassers jetzt kein Hinderniſs entgegenstand. Denn es ist mir sehr wahrscheinlich, daſs der Widerstand des Glases bei der vollen Kugel das Gefrieren während der Nacht verhindert hatte.

Noch ist mir bei der Beobachtung des Hrn. Prof. August der Umstand bemerkenswerth, daſs das Eis bei der zertrümmerten Röhre fast ganz frei von Bläschen gewesen wäre. Dieſs stimmt nicht mit einer Beobachtung von Lichtenberg zusammen, der Wasser, das sowohl durch Kochen, als Auspumpen so viel als möglich von Luft befreit war, im Vacuo der Luftpumpe gefrieren lieſs, und statt eines soliden Eises nur eine gefrorne schaumähnliche Masse erhielt. (Erxleben Naturlehre. 6. Auflage. S. 361.) Die Sache verdient um so mehr eine weitere Untersuchung, da die Bläschen, den Beobachtungen von Hugi zufolge (Naturhist. Alpenreise, S. 224 ff.), beim Schmelzen des Eises, nicht die kleinste Luftblase geben, also nicht, wie Hr. Prof. August meint, der absorbirten Luft zugeschrieben werden können.

XII. *Uebersicht der Auf- und Zugänge der Newa von* 1718 *bis* 1840 [1]).

(Nach altem Styl.)

Im Jahre 1840 wurde die Newa vom Eise frei den 11. April.

Das Eis ging auf:

März 6. 1822.
22. 1723, 1836.

Anm. Die mit † bezeichneten Jahre sind solche, wo das Eis in der Nacht brach, die dem angezeigten Tage voranging, und wo es unsicher ist, ob dieses vor oder nach Mitternacht geschah. In den Jahren 1733 und 1737 trat während des Ladoga-Eisgangs so heftiger Frost ein, dafs sich das Eis wieder stellte, und im ersteren Jahre 8 Tage, im letzteren aber 15 Tage stand. Diefs hat sich seit 99 Jahren nicht wiederholt.

Zeitraum zwischen dem frühesten und spätesten Termin 56 Tage. Wenn man aber den 6. März, der ein ganz ungewöhnlich früher Zeitpunkt ist, nicht mitrechnet, nur 40 Tage.

Mittlerer Termin aus allen Beobachtungen der 9. April, wenn aber der 6. März als ganz ungewöhnlicher Termin nicht mit in Anschlag kommt, der 10. April.

Im Jahre 1839 bedeckte sich die Newa mit Eis den 30. October.

Der Strom wurde mit Eis bedeckt:

Octbr. 16. 1805.
18. 1811 *

Anm. Die mit * bezeichneten Jahre sind solche, wo das Eis sich in der Nacht stellte, die dem angezeigten Tage voranging, und wo es unsicher ist, ob dieses vor oder nach Mitternacht geschah. In den Jahren 1730, 1790, 1791, 1792, 1794 und 1816 trat, nachdem sich das Eis gestellt hatte, Thauwetter ein, so dafs die Eisdecke wieder brach und sich später zum zweiten Male stellte. Ja, im Jahre 1791 wiederholte sich dieses zwei Mal, d. h. das Eis stellte sich drei Mal: den 27. October, den 1. und den 25. November. Es ist auffallend, dafs von den sechs Malen in 120 Jahren, wo dieses sich ereignete, vier Male in die 90er fallen.

Zeitraum zwischen dem frühesten und spätesten Termin 60 Tage.

Mittlerer Termin aus allen Beobachtungen der 12. Novemb.

1) Vorstehende Tafel, deren Mittheilung ich der Güte des Hrn. Prof. Kupffer verdanke, ist eine Erweiterung der früher (Annalen

Das Eis ging auf:

März 23. 1826.
24. 1802.
25. 1750.
26. 1735.
27. 1728, 51 †, 1823.
28. 1737, 57 †.
29. 1765 †, 1803.
30. 1743.
31. 1779, 92, 94, 1813 †.
34. Im März 20 Mal.

April 1. 1764, 67, 1827.
2. 1756, 62.
3. 1755, 1824.
4. 1718, 32, 61, 97. 1831, 1832.
5. 1724, 44, 73, 1801.
20. In den ersten 5 Apriltagen 18 Mal.
6. 1726, 29, 33, 52 †, 53, 69, 70, 1814, 25.
7. 1754, 72.
8. 1766, 78, 82 †, 99.
9. 1758, 88, 93, 95, 98 †, 1805, 19, 30 †.
10. 1721, 45, 59 †, 74, 80, 91, 1815. Im 2. Sechstel 30 Mal.
11. 1720, 37, 38, 75, 86. 96, 1816, 17, 28, 40.
12. 1725, 30, 36, 1800, 11.
13. 1787, 1808, 33 †.
14. 1727, 33, 46, 48, 76. 81 †, 83, 84, 1804, 1806, 21.
15. 1734, 68. Im 3. Sechstel 31 Mal.

Der Strom wurde mit Eis bedeckt:

Octbr. 20. 1769.
22. 1816.
23. 1750, 92.
24. 1739.
26. 1786.
27. 1774, 91, 1819 *.
28. 1745 *, 1802, 4.
29. 1806 *, 12.
30. 1839.
31. 1730, 75, 1835. Im October 20 Mal.

Novbr. 1. 1734, 76, 91, 1832.
2. 1778, 1820.
3. 1748, 1809 *, 10.
4. 1758 *.
5. 1788 *, 1803, 34. Im 1. Sechstel 13 Mal.
6. 1735 *, 83.
7. 1720, 36, 51 *, 90 *, 1823, 28.
8. 1746, 47, 63, 73, 1816.
9. 1730, 37, 38, 59 *, 1817, 1838.
10. 1780. Im 2. Sechstel 19 Mal.
11. 1718, 70, 82, 92, 97, 1800.
12. 1756 *, 71.
14. 1740, 41, 81, 87, 90, 94, 96.
15. 1777, 89 *, 1818, 31. Im 3. Sechstel 20 Mal.
16. 1723, 28, 44, 52, 54, 61.
17. 1724, 1808 *.
18. 1760.

Bd. XXXXIII S. 426) aus einem Aufsatz des Obersten Jackson entlehnten, auch in sofern eine Berichtigung derselben, als sie darthut, was ich schon seit einiger Zeit vermuthete, dafs jene früheren Angaben, trotz der ausdrücklichen Versicherung des Verfassers, nicht für den neuen Kalender gelten. *P.*

Das Eis ging auf:

16. 1722, 1809, 12, 35, 38.
17. 1818.
19. 1719, 41, 71, 77, 89.
20. 1839.
Im 4. Sechstel 12 Mal.
21. 1760, 90†, 1829.
22. 1785.
23. 1763.
24. 1731, 40, 49.
25. 1747. Im 5. Sechstel 9 Mal.
26. 1739, 42.
28. 1807.
30. 1810. Im 6. Sechstel 4 Mal.
Ueberhaupt im April 104 Mal,

Der Strom wurde mit Eis bedeckt:

Novbr. 19. 1830.
20. 1721, 31, 43*, 49, 57*, 62, 93, 1815, 33. Im 4. Sechstel 19 Mal.
21. 1742*, 79, 1825.
23. 1733*, 66, 67, 99. 1821.
24. 1726, 55, 64*, 65, 84, 1807.
25. 1791. Im 5. Sechstel 15 Mal.
26. 1753*, 1814.
27. 1732, 85.
28. 1722, 25, 1837.
29. 1813.
30. 1719, 27, 29, 95. Im 6. Sechstel 13 Mal.
Ueberhaupt im Novbr. 99 Mal.
Decbr. 1. 1768.
3. 1794*.
5. 1827*, 29*.
6. 1824.
8. 1801.
10. 1822*.
12. 1772.
14. 1826*. Im December 9 Mal.

Im Mittel aus sämmtlichen 122 Beobachtungen ist die Newa jährlich 146 Tage ($\frac{2}{5}$ des Jahres) lang mit Eis bedeckt und während 219 Tagen oder $\frac{3}{5}$ des ganzen Jahres vom Eise frei. Das erste möge die mittlere Winterdauer, das zweite die mittlere Sommerdauer genannt werden.

Die Extreme dieser Zahlen ereigneten sich:

kürzeste Sommerdauer 187 Tage im J. 1810
längste - - 279 - - - 1822
längste Winterdauer 191 - - - 1806—1807
kürzeste - - 103 - - - 1821—1822.

Da

Da diese Extreme sämmtlich in das 19. Jahrhundert fallen, und doch die mittleren Termine, wenn sie besonders für das 18. und für das 19. Jahrhundert berechnet werden, unverändert bleiben, so möchte daraus der Schluſs zu ziehen seyn, daſs das Klima von St. Petersburg in 120 Jahren weder strenger, noch milder, sondern nur eben unbeständiger geworden ist, womit auch die Erfahrungen alter Bewohner der Hauptstadt übereinstimmen.

Das Zusammenfallen in *einem* Jahre des frühesten Frühlingstermins (6. März) mit dem spätesten Herbsttermin (14. December), und des spätesten Frühlingstermins (30. April) mit dem frühesten Herbsttermin (16. October ergäbe:

Im ersten Fall für die möglich längste Sommerdauer 283 Tage, und für die möglich kürzeste Winterdauer 82 Tage.

Im zweiten Fall für die möglich kürzeste Sommerdauer 169 Tage, und für die möglich längste Winterdauer 196 Tage.

XII. *Ueber die Diluvial-Schrammen in Finnland.*

Im *Bulletin scientifique* der Petersburger Academie (*T. VII p.* 107 *et* 191) giebt Hr. Wilhelm Böhtlingk vorläufigen Bericht über eine von ihm im Sommer 1839 durch Finnland unternommene Reise, die, unter anderen interessanten Ergebnissen, auch Bestätigungen und Erweiterungen der von Sefström [1]) an den Furchen oder Schrammen auf den Felsen in Schweden gemachten Beobachtungen enthält.

Auf seiner ganzen Reise, von Petersburg, längs dem

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 533.

finnischen Meerbusen nach Helsingfors, quer durch das Land nach Gamla Carleby, längs dem bottnischen Meerbusen bis Torneå, den Kemifluſs hinauf, über die niedrige und sumpfige Wasserscheide, am Niortitunturi, nach Kola, längs der vom Eis- und weiſsen Meer bespülten Küste Lapplands, an der Ostseite des Onega- und Ladoga-Sees, also so weit der Boden aus Urgebirgsmassen besteht, fand Hr. B. überall die hervorstehenden Felskuppen an der einen Seite mehr oder weniger abgeschliffen und mit Furchen oder Schrammen, oft in groſser Deutlichkeit, versehen, ganz so wie sie von Sefström im südlichen und mittleren Schweden beobachtet wurden. Nur was die Richtung dieser Schrammen betrifft, fand er die Sache anders und keineswegs übereinstimmend mit der Ansicht Sefström's, daſs eine von Norden nach Süden über die ganze Osthälfte der Erde hinweggegangene Fluth die Ursache der Erscheinung sey. Denn wiewohl die Schrammen auf einem groſsen Theil des von ihm bereisten Gebiets, am Onega- und Ladoga-See, im südlichen Finnland, und am bottnischen Meerbusen, zwischen Gamla Carleby und Torneå, eine nordwestliche Richtung besaſsen, die abgeschliffene Seite der Felskuppen gegen Nordwesten lag: so zeigte sich doch an den Küsten des weiſsen Meers und des Eismeers gerade die entgegengesetzte Erscheinung; dort liefen nämlich die Schrammen von Südwesten oder Westen aus, und die Felskuppen waren gegen diese Weltgegenden abgerundet oder abgeschliffen. Dieſs Verhalten zeigte sich schon namentlich an der Küste des Eismeers, vom Varangerfjord bis zum heiligen Vorgebirge (*Swiatoi noss*), wo nicht nur die aus dem Meere auftauchenden Klippen, sondern auch die bis zu tausend Fuſs sich erhebenden Felsen die Einwirkungen der Diluvialfluthen mit unverkennbarer Deutlichkeit erblicken lassen, und wo auch hinter engen Schluchten und Vorgebirgen eine groſse

Anzahl sogenannter *Riesentöpfe* [1]) zu finden, oft von sehr bedeutender Ausdehnung (eine an der Mündung des Meerbusens von Kola maafs 4 Ellen im Durchmesser und 2 Faden in Tiefe).

Das Kärtchen, Fig. 16 Taf. IV, giebt durch Pfeile einen Ueberblick von der Verschiedenheit in der Richtung der Schrammen, so wie auch durch eine punktirt-gestrichelte Linie die östliche Gränze der Urgebirgsmassen, so weit sie nicht schon durch Meere und Seen gebildet wird. Durch diese, wie aus einem Mittelpunkt auslaufende Richtung der Schrammen (verbunden mit anderen Anzeigen) zieht Hr. B. den Schlufs, dafs dieselben ein mit der Hebung der skandinavischen Urgebirgsmasse innig zusammenhängendes Phänomen seyen.

Hr. B. widerlegt noch die von dem französischen Geognosten Robert aufgestellte Meinung, als habe man einfache Erhabenheiten der Schieferblätter für diese Schrammen genommen speciell durch folgende Gründe:

1) Die Richtung der Schrammen steht mit der Richtung der Schieferung in keiner Beziehung. Im südlichen Finnland haben die Schichten und Glimmerblätter des Gneufses durchschnittlich eine ONO-Richtung, die Schrammen streichen dagegen NNW., also rechtwinklich darauf; — 2) die Schrammen zeigen sich auf schiefrigen, wie auf massigen Felsarten, und gehen auch gewöhnlich von einer Felsart ununterbrochen auf die andere über, auf welcher sie nur nach der Härte des Gesteins eine Veränderung erleiden, d. h. auf weicherem Gestein, wie Hornblendeschiefer, sind sie tiefer eingegraben als auf härterem, Granit, Gneus; — 3) findet sich immer eine Seite der Felsen, im südlichen Finnland die nordwestliche, am Eismeer die südwestliche, besonders abgeschliffen, wie das von Sefström ausführlich beschrieben und 40 Jahre früher schon von Lasteyrie bemerkt worden [2]); — 4) die Verwitterung ist der gröfste Feind der Schrammen; wo die Felsen vor der Verwitterung geschützt waren, ist auch die Politur und Schrammung derselben am deutlichsten; — 5) die Schrammen zeigen oft eine Abweichung von ihrer normalen Richtung, da, wo die Fel-

1) Annalen, Bd. XXXVIII S. 617.

2) K. C. v. Leonhardt, Lehrb. d. Geognosie, 1835, S. 299.

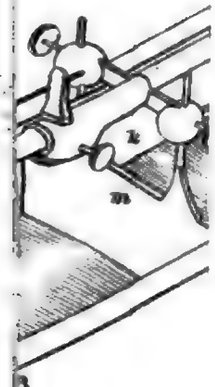
sen eine starke seitliche Neigung haben, und diese Abweichung findet, wie schon Sefström bemerkt, nur der Neigungsrichtung statt.

Vielfach hatte Hr. B. auch Gelegenheit jene merkwürdigen Uferwälle, Geschiebebänke (horizontal terrassenartig abgelagerte Geröll- und Geschiebemassen) zu beobachten, die so unwiderlegliche Zeugen eines früheren anderen relativen Wasserstandes sind. Er fand sie sowohl an der Küste (am bottnischen Meerbusen und Eismeer) als auch mitten im Lande ringsum an vereinzelt stehenden Felshügeln (so am 174 Fuſs hohen Kallikatagas bei Torneå, mehre Terrassen bis zur Spitze, am Wammavaara, Ounasvaara, an den Bergen bei Kengisträsk u. s. w.) [1]). Offenbar stehen diese Bänke in innigster Beziehung mit jenen schmalen, langen Sandrücken (Äsern), die in Finnland eben so häufig sind wie in Schweden, und, gleich den Morästen und langgezogenen Seen, mit welchen das Land wie übersäet ist, immer die Richtung der Schrammen haben, z. B. im südlichen Finnland von NNW. nach SSO. streichen. Noch überraschender wird uns das eigenthümliche Verhältniſs der Seen, Rücken und Moräste, sagt Hr. B., wenn wir die neue Schubert'sche geographische Karte von dieser Gegend betrachten; sie giebt nur das groſsartigste Bild von der Richtung und den Wirkungen der Diluvialfluthen, welches wir bis jetzt über diese Gegend besitzen.

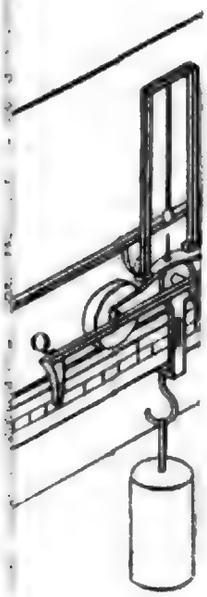
1) Aehnliche Uferwälle sind schon von der Küste Norwegens bekannt, wo sie früher von L. v. Buch und neuerdings von Bravais beobachtet wurden. Letzterer unterscheidet zwei solcher vormaligen Uferlinien (*Lignes de niveau*) von dem die obere im *Kaasfjord* eine Meereshöhe von 67,4 Meter hat, die allmälig bis zur Mündung der *Jernelv* auf 42,6 Meter herabsinkt, und nun noch schneller abnimmt bis nach *Hammerfest*, wo die Höhe nur noch 28,6 Meter beträgt. Der untere Uferrand folgt gleichen Phasen, ist ungefähr unter 35 Minuten geneigt, hat bei *Bosekop* im *Altenfjord* eine Höhe von 27,7 Meter, und sinkt bis *Hammerfest* auf 14,1 Meter Meereshöhe herab. Hier sind also diese Linien weder horizontal, noch unter einander parallel. (*Compt. rend. T. X p.* 691.)

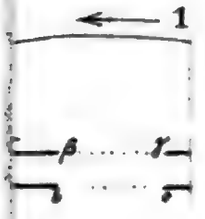
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

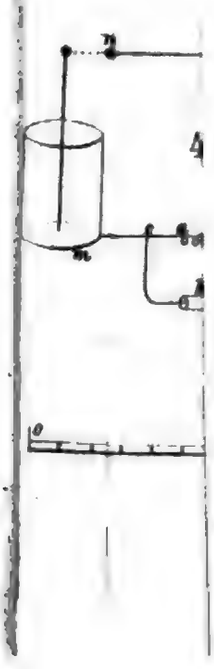
7.



3







Digitized by Google

Digitized by Google

SEP 1 1 1940

Digitized by Google

Digitized by Google